

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en tout

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Madame Monique GROS

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES

—X—
Contribution à l'étude de la combustion de
basse température du pentane normal : influence
de gaz inertes sur la limite de flamme froide.
—X—

Soutenue le 27 avril 1967 devant la Commission d'examen.

M. P. LAFFITTE Président
M. J. AMIEL }
M. R. BEN-AÏM } Examineurs

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A O 1367

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en tout

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Madame Monique GROS

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ES-SCIENCES

—X—X—X—
**Contribution à l'étude de la combustion de
basse température du pentane normal : influence
de gaz inertes sur la limite de flamme froide.**
—X—X—X—

Soutenue le 27 avril 1967 devant la Commission d'examen.

M. P. LAFFITTE Président

M. J. AMIEL }
M. R. BEN-AÏM } Examinateurs

Reçu
le 24 Mars
N° 1547

ARTICLE PRINCIPAL

présenté par l'auteur

LA THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE PARIS

par

Monsieur Monique GROS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Contribution à l'étude de la combustion de
basse température du pentane normal : influence
de gaz inertes sur la limite de flamme froide.

— — — — —

Soutenue le 27 avril 1967 devant la Commission d'examen

M. P. LAFFITE Président

M. J. AMIEL

M. R. BEN-AM

https://archive.org/details/IA41549028_0046

N° 346. — Influence des gaz inertes sur la limite de flamme froide du pentane normal (*),

par Monique GROS * et Roger BEN-AÏM **.

(* *Laboratoire de Chimie générale, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e*

(** *Laboratoire de Chimie physique, Parc Valrose, 06-Nice.*)

(Manuscrit reçu le 13.1.67.)

Nous avons étudié l'influence d'une addition de gaz chimiquement inertes sur la limite de flamme froide d'un mélange de 33,3 % de *n*-pentane et de 66,7 % d'oxygène. Quatre diluants ont été utilisés : He, N₂, Ar, CO₂. Seul, l'argon diminue la pression partielle critique des réactifs à température donnée. Des trois autres gaz, l'hélium a l'effet inhibiteur le plus prononcé. Le caractère thermique de la condition critique d'explosion froide a été mis ainsi en valeur. Une relation quantitative reliant la pression partielle critique des réactifs à la conductibilité thermique et à la chaleur spécifique du mélange gazeux est proposée. En même temps, l'interprétation donnée par la formule de Thomas est discutée.

Introduction.

Pour expliquer en particulier les phénomènes observés au cours de l'oxydation de basse température des hydrocarbures, deux théories se trouvent en présence :

1) la théorie thermique, selon laquelle la réaction est auto-accélérée par le dégagement de chaleur qu'elle produit et peut conduire à une flamme;

2) la théorie isotherme des réactions en chaîne ramifiée où la réaction se développe de façon isotherme par la formation de centres actifs.

Ces deux théories interprètent les résultats obtenus de façon approchée et encore incomplète. Des travaux récents ont permis de tenir compte de la consommation des réactifs dans la théorie thermique dont le principal défaut était de négliger le caractère chimique de l'explosion. La théorie des réactions en chaîne ramifiée ne fait pas intervenir l'importante exothermicité de la réaction d'oxydation. Mais une théorie non isotherme des réactions en chaîne qui mettrait en valeur l'aspect énergétique de ces réactions se heurte à des difficultés d'ordre mathématique et l'étude en est toujours en cours.

Dans le but de contribuer à ce travail de synthèse en vue de l'unification des théories sur la combustion, nous avons entrepris une étude des conditions critiques gouvernant la naissance de l'explosion froide dans un mélange gazeux hydrocarbure-oxygène-inerte.

Méthode expérimentale.

Notre travail a consisté à déterminer par la méthode statique adaptée de MALLARD et LE CHATELIER (1) l'influence d'une addition de gaz chimiquement inertes sur la limite de flamme froide du pentane normal en phase gazeuse. Le schéma de notre appareil est semblable à celui décrit par BEN-AÏM (2). Le réacteur utilisé au cours de nos expériences est un réacteur sphérique de 114 cm³

en verre « Pyrex ». Les changements de pression à l'intérieur du réacteur sont détectés par un manomètre à variation d'induction mutuelle A.C.B., type 262 H (± 50 mb) dont l'alimentation est assurée par un générateur électronique A.C.B. (fréquences 1 000 et 3 000 Hertz). L'enregistrement des indications de la jauge est réalisé à l'aide d'un potentiomètre enregistreur M.E.C.I. Le pentane normal est fourni par la Phillips Petroleum Company avec la mention « pure grade 99 % ». Il est purifié lors de son introduction par distillation sous vide. L'oxygène et les autres gaz sont introduits directement à partir d'une bouteille de gaz comprimé. L'oxygène (pur à 99,98 %), l'azote (qualités « R » et « U »), l'argon (pur à 99,995 %) et le dioxyde de carbone (pur à 99,5 %) proviennent de l'Air liquide. L'hélium (pur à 99 %) provient d'Airco.

Nous avons choisi comme mélange réactionnel de référence le mélange (en pressions) de 33,3 % de pentane et 66,6 % d'oxygène que nous appellerons par la suite mélange 1-2. Cette proportion de 1 mole de pentane pour 2 d'oxygène a été conservée tout au long de notre étude. D'après LUCQUIN (3), cette composition correspond au minimum des courbes isothermes de variation de la pression critique avec le pourcentage de pentane; c'est pourquoi ce mélange est appelé « stœchiométrique de flamme froide ». Cette composition est celle pour laquelle le domaine de flamme froide est le plus étendu, ce qui correspond à une extension maximale de notre étude dans des intervalles de température et de pression convenables. A ce mélange 1-2, nous avons ajouté progressivement un gaz inerte de façon à parcourir l'échelle des concentrations de 0 à 91 % de diluant. Pour chaque gaz inerte employé, nous avons réalisé successivement les compositions suivantes (en pressions partielles) ci-dessous.

Pour la détermination des pressions critiques d'explosion, nous procédons de la façon suivante : nous réalisons des conditions de température et de pression telles que la flamme froide se produise; puis, à température constante, nous faisons des expériences à pression progressivement décroissante jusqu'à disparition, sur les enregistrements, du pic de pression correspondant à la flamme. La largeur

	1-2-0	1-2-0,5	1-2-1	1-2-1,5	1-2-3	1-2-6	1-2-12	1-2-18	1-2-24	1-2-30
C ₅ H ₁₂	33,3	28,6	25,0	22,2	16,7	11,1	6,7	4,8	3,7	3,0
O ₂	66,7	57,1	50,0	44,4	33,3	22,2	13,3	9,5	7,4	6,1
Inerte	0	14,3	25,0	33,3	50,0	66,7	80,0	85,7	88,9	90,9

(*) Ce mémoire représente la partie principale de la thèse de M^{me} M. Gros.

de l'intervalle qui encadre la limite est de 2 à 4 mmHg selon les concentrations de gaz inerte. La limite est donc déterminée à ± 1 ou ± 2 mmHg.

Notre étude a porté sur le domaine de température et de pression ainsi délimité :

— la température est inférieure à celle correspondant au minimum de pression critique; lorsqu'on s'approche de ce minimum, le pic de pression produit par la flamme sur les enregistrements devient de moins en moins discernable et s'amortit peu à peu; la limite devient très difficile à situer et très peu précise;

— la pression est inférieure à celle correspondant aux flammes normales de deuxième stade; en effet, cette flamme a un mécanisme différent de celui de la flamme froide; si une telle flamme se produit par accident dans le réacteur, la limite de flamme froide des expériences suivantes est profondément perturbée, et de nombreuses déterminations inutilisables doivent être réalisées avant de retrouver des valeurs convenables de la pression critique. Ceci provient sans doute du fait que les flammes de deuxième stade peuvent entraîner des modifications des propriétés des parois et s'accompagner en outre d'un dépôt de carbone qui inhibent les réactions d'oxydation [MAC EVAN et TIPPER (4)].

Nous avons constaté de façon générale que la reproductibilité des mesures diminue quand la température décroît. Le temps pendant lequel le réacteur est évacué a été maintenu constant et égal à 12 min, de manière à maintenir constant le degré de recouvrement des parois par les produits non volatils de la combustion. Lorsque la dilution du mélange de réactifs augmente, la reproductibilité des pressions critiques diminue aussi, notamment dans le cas où le gaz inerte est l'hélium. De plus, la dilution atténue l'intensité du pic de pression provoqué par la flamme et rend la limite peu discernable. Pour cette raison et également parce que la réalisation de pressions supérieures à une atmosphère dépasse les possibilités de notre appareillage, nous n'avons pas utilisé plus de 91 % de gaz inerte dans nos mélanges.

Influence des gaz chimiquement inertes.

La vitesse V de la réaction globale d'oxydation suit une loi complexe qui varie selon le combustible employé. A défaut de relation plus précise, admettons que la vitesse V se mette sous la forme :

$$V = A (p/T)^\alpha \exp (-E/RT)$$

où A est une constante, p/T est proportionnel à la concentration de réactif et α est l'ordre de la réaction. Or, d'après SEMENOV (5, p. 85), la condition critique dans la théorie des explosions en chaîne dégénérée est $V = V_{crit.} = Cte$. D'après FRANK-KAMENETSKII (6), la condition critique dans la théorie thermique s'écrit :

$$qV_0(r^2/\lambda) (E/RT_0^2) = \delta = Cte,$$

où q , r , λ , E et R sont des constantes; T_0 est la température initiale et V_0 est la vitesse initiale; le terme (E/RT_0^2) a des variations en fonction de T qui sont faibles par rapport à celles de l'exponentielle de la loi d'ARRHENIUS. L'équation générale de la limite de flamme froide dans un diagramme pression-température est donc approximativement :

$$\log (p/T) = B/T + \text{constante.}$$

$$p: \text{pression de réactif, } B: \text{constante.}$$

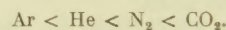
Ainsi l'élévation de cette limite ne peut servir de critère pour distinguer entre théories thermique et en chaîne

isotherme. D'autre part, une augmentation du rapport surface/volume obtenue par remplissage du réacteur ou par une diminution de ses dimensions accroît les pertes de chaleur par conduction et diminue donc la vitesse de réaction. Dans la théorie isotherme des réactions en chaîne, l'augmentation de l'influence des parois agit aussi dans le même sens par destruction des centres actifs. Une étude des effets de surface ne permet donc pas de savoir si l'une des théories est plus satisfaisante que l'autre.

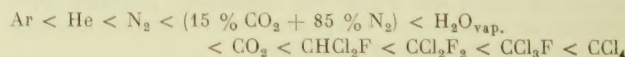
Il semble par contre que l'étude minutieuse et systématique de l'effet d'une addition de gaz inerte puisse permettre de préciser quelques points non encore éclaircis. Nous allons voir à quelles conclusions on peut aboutir en faisant le bilan des résultats acquis jusqu'ici.

Limites d'inflammabilité.

D'après BONE et TOWNEND (7), DAVY étudia le premier, au début du XIX^e siècle, les effets de la dilution sur les flammes. MALLARD et LE CHATELIER montrent en 1880 que l'addition d'azote à un mélange explosif ne modifie pas sa température d'inflammation. A cette époque, où l'on ne connaissait pas encore les flammes froides, commence l'étude de l'influence des gaz inertes sur les limites d'inflammabilité des gaz. WHEELER et ses coll. étudient l'influence du pourcentage d'oxygène dans l'atmosphère utilisée; quand ils remplacent de l'oxygène par une égale quantité d'azote (raréfaction), ils constatent un abaissement de la limite supérieure d'inflammabilité, l'expérience étant réalisée à la pression atmosphérique. COWARD et HARTWELL (8) montrent de plus que le pouvoir extincteur des gaz inertes est dans l'ordre croissant :



Cet effet est attribué principalement à leur capacité calorifique. COWARD et JONES (9) proposent une méthode pour l'estimation de l'inflammabilité des mélanges ternaires et établissent des diagrammes de sécurité pour différents diluants. En 1948, BURGOYNE et WILLIAMS-LEIR (10) passent en revue et discutent divers travaux. L'étude des additifs se poursuit actuellement; citons les expériences de MELLISH et LINNETT (11), OTASEK et BAJER (12) et SCHUSTER (13). Les produits employés par SCHUSTER sont, dans l'ordre d'efficacité croissante sur la réduction du domaine d'inflammabilité des hydrocarbures :



ce qui correspond à l'ordre croissant des chaleurs spécifiques.

Les résultats obtenus par les différents auteurs paraissent être concordants : la modification des limites d'inflammabilité est surtout fonction de la capacité calorifique du gaz inerte.

Limites d'explosion normale.

Pour des combustibles ne présentant pas le phénomène de combustion de basse température, quelques résultats ont été obtenus sur la limite de flamme normale, c'est-à-dire la limite d'explosion spontanée en présence d'oxygène; pour ceux auxquels nous nous intéressons, la limite est celle des flammes normales de haute température. DUGLEUX et FRELING (14) ont décelé un effet promoteur sensible avec l'argon sur l'oxydation de haute température du pentane normal, mais n'obtiennent aucun effet important avec l'azote. Pour VANPEE (15), le rôle de l'argon, de l'azote et de l'hélium est dû à leur conductibilité thermique; dans le cas de l'explosion thermique

du formaldéhyde, la pression du réactif à la limite suit la loi :

$$\log p_{\text{lim}} = 0,5 \log \lambda + \text{constante}$$

à concentration des réactifs et à température constantes dans un même réacteur. LAFFITTE et JAMES (16) trouvent avec le cyanogène que l'expression $\log P_{(\text{CN})_2+\text{O}_2}$ est linéaire en fonction de $\log \lambda$. Mais pour GRAY et LEE (17), l'effet de la conductibilité thermique seule interprète de façon peu satisfaisante les résultats qu'ils ont obtenus sur la limite du mélange hydrazine-oxygène-inerte. CULLIS, FISH et GIBSON (18) proposent pour interpréter les variations de la limite d'explosion de haute température des mélanges *n*-heptane-oxygène-inerte la loi empirique suivante :

$$p^{-3} = aY + b$$

où *a* et *b* restent constants quand seul le pourcentage en gaz inerte varie et où *Y* est le rapport de la concentration en gaz inerte (N_2 , He) à la concentration en oxygène. En conclusion, dans ce domaine, il apparaîtrait que les auteurs qui ont proposé des interprétations sur l'influence des gaz inertes attribuent le rôle principal à la modification de la conductibilité thermique du milieu.

En ce qui concerne les réactions lentes, EGERTON, MINKOFF et SALOOJA (19), en accord avec les résultats de NORRISH et FOORD (20), constatent qu'une addition d'hélium, d'azote, d'argon ou de dioxyde de carbone augmente légèrement la vitesse de la réaction du méthane avec l'oxygène à 500 °C; cette augmentation est plus prononcée lorsque les parois du réacteur sont revêtues de chlorure de potassium, sans doute par réduction de l'accès à la surface. Selon HAY et NORRISH (21), les gaz inertes ralentissent la vitesse de la réaction de l'acétylène avec l'oxygène. L'efficacité croissante de ces gaz pour inhiber l'inflammation correspond à la diminution du rapport de leurs chaleurs spécifiques à pression et volume constants $\gamma = C_p/C_v$:

$$\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}_2$$

et non à l'augmentation du coefficient de diffusion des centres actifs dans ces gaz car l'ordre serait alors : $\text{CO}_2 < \text{N}_2 < \text{Ar}$. C'est pourquoi ces auteurs sont partisans de la théorie « chaîne-thermique » pour interpréter les explosions.

Limites d'explosion froide.

Simultanément aux expériences que nous venons de passer en revue, l'influence des gaz inertes sur la réaction lente et la combustion de basse température a été étudiée. L'étude systématique de cette influence semble n'avoir jamais été entreprise avant PRETTE (22). D'après cet auteur, seuls existaient auparavant quelques résultats isolés, ne concernant pas toujours le même domaine de température; ce sont ceux de PEASE (23) et de PIDGEON et EGERTON (24); ces derniers signalent que l'azote accélère l'oxydation lente du pentane au-dessus de 220 °C. KNOX et WELLS (25) constatent un léger effet catalytique de la part du dioxyde de carbone sur l'oxydation lente de l'éthane. Cet effet est plus prononcé dans le cas du propane étudié par KNOX (26). Pour ces auteurs, l'inverse de la période d'induction, qui est, en première approximation, une mesure de la vitesse de la réaction au cours de cet intervalle de temps, augmente régulièrement mais non linéairement avec la pression de gaz inerte. Le dioxyde de carbone est plus efficace que l'azote pour accroître la vitesse initiale de la réaction ainsi que l'accélération initiale, sans affecter la partie ultérieure de la réaction, notamment la valeur maximale de la vitesse. En outre, le facteur de ramification ϕ varie peu. Selon ces auteurs, cela indique que la diffusion de certains centres actifs vers les parois n'est importante pour retarder la réaction

qu'au début de la période d'induction. Pour MULCAHY et RIDGE (27), avec le propylène, la vitesse de réaction lente est accrue par les gaz inertes dans l'ordre :

$$\text{He} < \text{N}_2 < \text{Ar} < \text{CO}_2.$$

L'inverse de la période d'induction croît linéairement en fonction de la concentration en gaz inerte, à pressions respectives des réactifs constantes. La pente de ces droites varie de façon inversement proportionnelle au coefficient de diffusion des centres actifs dans le gaz inerte. RIDGE (28), qui a utilisé l'isobutane et les mêmes gaz inertes que MULCAHY et RIDGE, ainsi que BAWN et SKIRROW (29), qui ont employé le butène-2 et l'hexène-1 avec de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxyde de carbone comme additifs, ont remarqué qu'une addition de gaz inerte diminue la période d'induction de la réaction lente de basse température; la vitesse de la réaction augmente plus vite, mais le maximum de vitesse reste le même. BARNARD et HONEYMAN (30) trouvent que l'azote a un effet double sur l'oxydation de l'acétone : d'abord promoteur, il devient inhibiteur à mesure que sa concentration augmente; l'oxyde de carbone et la vapeur d'eau n'ont aucun effet à basse température. CULLIS et SMITH (31) ne trouvent pas d'effet appréciable de l'azote sur la réaction lente des amines aliphatiques. Dans l'ensemble cependant, les gaz inertes paraissent avoir un effet accélérateur peu prononcé sur la réaction lente d'oxydation, effet qui s'exerce surtout en début de réaction.

Plusieurs expérimentateurs ont pris pour sujet d'étude la limite de flamme froide. Les limites d'inflammation froide de l'acétaldéhyde trouvées par SPENCE et TOWNEND (32) sont relevées proportionnellement aux capacités calorifiques des diluants, ce qui met en évidence le caractère thermique du processus de flamme. L'ordre observé est :

$$\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}_2$$

GUBIANSKY (33) trouve que l'azote, d'abord promoteur à faible concentration, devient inhibiteur de la flamme froide de l'éther éthylique quand sa concentration augmente. CHAMBERLAIN et WALSH (34) obtiennent une augmentation de la vitesse de la réaction et un abaissement de la limite des flammes froides de l'éther éthylique par addition d'azote. Avec le même combustible et également en vase clos, GROVE et WALSH (35) étudient la variation des limites de pression de propagation des flammes froides (initiales artificiellement par un fil métallique chaud) en fonction de la température, entre 25 et 175 °C. Elles sont toutes relevées dans l'ordre :

$$\text{Ar} < \text{N}_2 < \text{CO}_2 < \text{He} < \text{H}_2$$

ce qui prouve que la condition critique double proposée par les auteurs : $\phi = \phi_{\text{critique}} > 0$ doit faire intervenir λ et c_s ; l'influence de la température des parois y apparaît sous la forme d'une différence $(T - T_0)$. Ces auteurs pensent que les gaz inertes doivent inhiber à la fois les réactions de type isotherme par effet de « troisième corps » (que nous verrons plus loin) et de type thermique par perte de chaleur. STEACIE et MACDONALD (36), ainsi que BARDWELL (37), qui étudient l'action de l'azote et de l'argon sur les flammes froides du butane, ne constatent pas d'effet des diluants ou seulement une faible inhibition. NEWITT et THORNES (38), bien qu'ils estiment qu'une addition de gaz inerte doit augmenter la vitesse de la réaction, constatent un accroissement de la période d'induction τ dans l'oxydation lente du propane et une élévation de la pression critique de flamme froide avec l'azote. PRETTE (39) utilise un réacteur fermé en verre « Pyrex », cylindrique, de 220 cm³. Il étudie l'influence de l'azote et de l'argon sur l'oxydation spontanée du *n*-pentane. De 260 à 300 °C, ces gaz accélèrent la réaction et semblent l'inhiber faiblement au-dessus de 300 °C. La limite de flamme froide est abaissée vers des pressions

limites inférieures. De ce point de vue, l'argon est plus efficace que l'azote. Cet auteur a observé que le facteur de ramification peut être calculé par l'équation :

$$\varphi = k p_{C_5H_{12}} p^2 (1 + a \cdot p_i/p)$$

où

a est une constante avec l'argon mais varie un peu avec l'azote;
 k est de la forme : $A \exp (-E/RT)$;
 p_i est la pression partielle de gaz inerte;
 p désigne la somme des pressions partielles de pentane et d'oxygène.

Par contre, avec le même carburant mais à température plus élevée, AIVAZOV et NEIMANN (40) trouvent une loi où la parenthèse précédente est élevée au carré :

$$(1 + a \cdot p_i/p)^2.$$

FRELING (41) discute le rôle possible des théories isotherme, thermique et « chaîne-thermique » selon les conditions expérimentales de l'oxydation de l'hexane normal : réaction lente, flammes froides et flammes normales.

Que peut-on conclure de cette étude bibliographique?

a) Les gaz inertes étudiés sont le plus souvent l'azote et l'argon.

b) Un certain nombre de résultats expérimentaux sont contradictoires : l'azote est tantôt un promoteur, tantôt un inhibiteur, tantôt un véritable gaz inerte.

c) L'interprétation des résultats est tentée soit suivant la théorie thermique, soit suivant la théorie en chaîne.

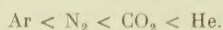
C'est pourquoi il nous a semblé utile d'entreprendre une étude systématique de l'influence des gaz inertes sur la combustion de basse température. L'intérêt présenté par l'étude des flammes froides du point de vue de la recherche pure n'explique pas seul le nombre extrêmement élevé de publications les concernant. En effet, on attribue à la combustion de basse température des hydrocarbures le phénomène de cognement des moteurs. En outre, le contrôle de cette combustion en vue de la préparation de certains produits de réaction pourrait éventuellement être utilisé sur le plan de la production industrielle.

Résultats expérimentaux.

$$\text{Courbes } P = f(\theta \text{ } ^\circ\text{C}).$$

A chaque gaz inerte étudié et à chaque concentration correspond un diagramme : on porte en abscisses la température et en ordonnées la pression limite P en mmHg au-dessous de laquelle il n'y a pas d'inflammation. Les limites se présentent comme des courbes très relevées du côté des hautes pressions et des basses températures, et dont la pente diminue rapidement en valeur absolue lorsque la température croît. Chacune de ces courbes passe par un minimum qui est d'autant plus accusé qu'il y a davantage de gaz inerte.

Les courbes $P = f(\theta \text{ } ^\circ\text{C})$ ont la même forme pour les quatre gaz inertes étudiés. Ces courbes ont été tracées sur la figure 1. L'ordre d'efficacité croissante pour le déplacement des limites est le suivant :



Aucune limite de mélange ternaire ne se trouve au-dessous de la limite de référence du mélange binaire pentane-oxygène. On peut constater avec l'augmentation des pressions P critiques un déplacement général vers les hautes températures et les hautes pressions. Ce déplacement est le plus important pour l'hélium.

$$\text{Courbes } p = f(\% \text{ inerte}).$$

Dans un mélange ternaire, nous désignons par p mmHg la pression partielle critique de mélange réagissant pentane + oxygène :

$$p = p_{C_5H_{12}} + p_{O_2}.$$

La variation de ce terme, pris à température constante, en fonction du pourcentage ou de la fraction molaire de gaz inerte ajouté est l'objet principal de notre étude. En effet, si le gaz inerte n'avait aucune influence, les courbes $p = f(\% \text{ inerte})$ de la figure 2 seraient des droites parallèles à l'axe des abscisses. Si la pression p augmente, c'est que le gaz inerte est un inhibiteur; si p diminue, c'est que le gaz inerte est un promoteur. On décèle ainsi par simple observation de ces courbes le caractère promoteur ou inhibiteur du diluant. Ici, les termes « promoteur » ou « inhibiteur » ne sont pas liés à des notions de mécanisme chimique; ils découlent de simples constatations expérimentales.

Pour l'hélium, les courbes sont constamment croissantes avec la concentration en gaz inerte. L'hélium se présente donc comme un fort inhibiteur des flammes froides.

L'azote ne présente aucune influence significative sur p . Si l'on excepte une faible augmentation de pression vers les fortes concentrations de gaz inerte, on peut dire que l'azote est, dans nos conditions expérimentales, un gaz inerte véritable, en ce sens qu'il n'a aucun effet sur les conditions critiques.

Dans le cas du dioxyde de carbone, les courbes sont pratiquement parallèles à l'axe des abscisses jusqu'à ce que le pourcentage de CO_2 soit supérieur à 50 %. Ce gaz ne joue donc un rôle inhibiteur sensible que lorsque sa concentration est supérieure à celle correspondant au mélange pentane-oxygène.

Lorsqu'on ajoute de l'argon, la pression critique p décroît légèrement mais de façon significative. Elle ne se remet à croître que vers les hautes concentrations en argon. Le minimum se situe autour de 80 % et varie légèrement avec la température de l'isotherme choisie. Bien que les courbes se relèvent vers les fortes teneurs en argon, la pression p reste constamment inférieure à sa valeur de départ, même pour 91 % d'argon. C'est pourquoi nous pouvons dire que l'argon est un promoteur des flammes froides du pentane normal.

D'une manière générale, à mesure que la température croît, les variations de p avec le pourcentage de gaz inerte deviennent relativement de moins en moins accusées. La courbure diminue et les isothermes sont de plus en plus rapprochées pour des écarts réguliers de température. Remarquons que ces courbes ont un point commun : bien qu'avec un ordre de grandeur différent, la pression critique p est toujours croissante vers les fortes teneurs en gaz inerte. Ce point important sera repris par la suite.

Propriétés physiques des mélanges.

Lorsqu'on passe en revue les différentes formes que prend la condition critique selon la théorie dont elle est issue, on peut observer que cette condition s'exprime dans la majorité des cas à l'aide des propriétés physiques du mélange étudié. Elle peut en effet faire intervenir la conductibilité thermique λ , la chaleur spécifique molaire à volume constant C_v , la capacité calorifique ρc_v du mélange et le coefficient de diffusion D . Mais les conditions critiques s'appliquent à l'instant où l'explosion se produit. A cet instant, la composition chimique n'est plus celle du mélange initial; elle a varié de même que la pression et la température. Par suite, les propriétés physiques du milieu se sont modifiées. Le calcul exact des caractéristiques physiques des mélanges en réaction exigerait en toute rigueur la connaissance, à l'instant où s'applique la condition critique, de toutes les espèces chimiques

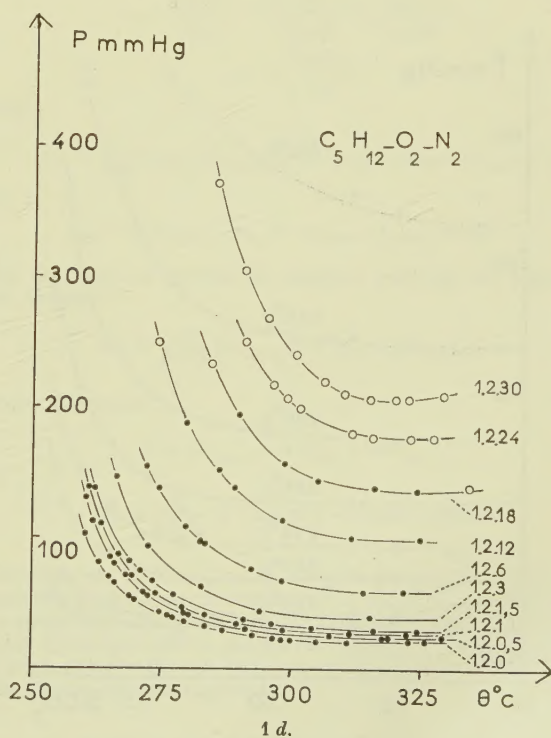
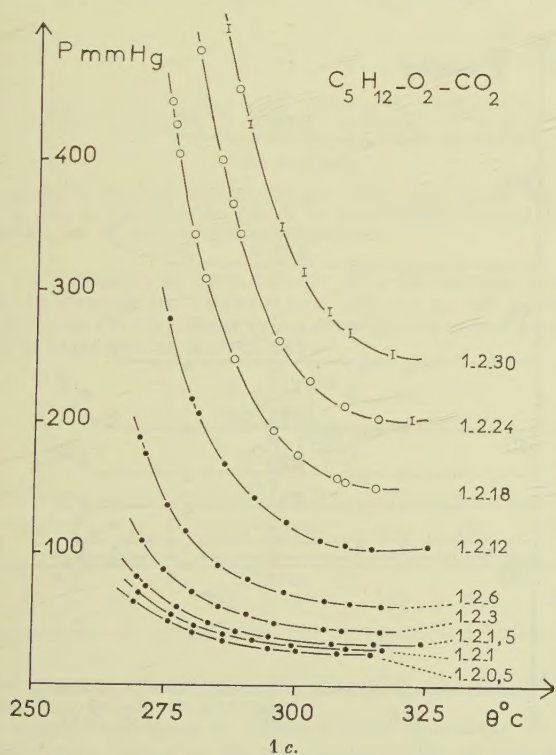
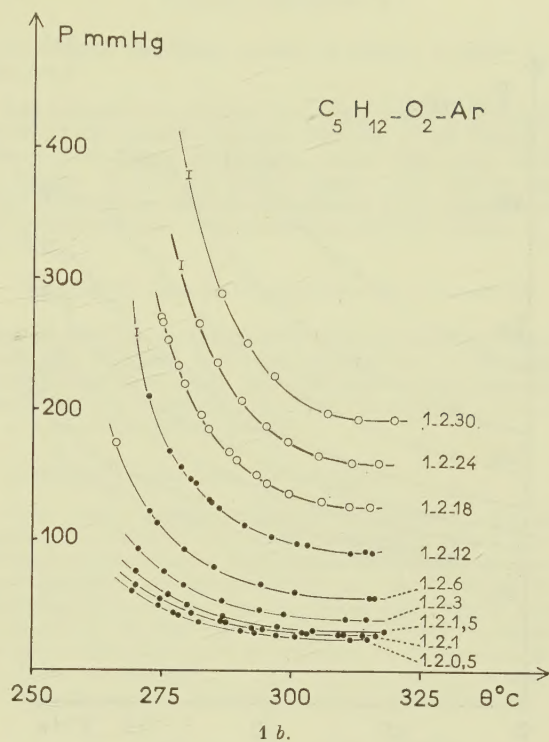
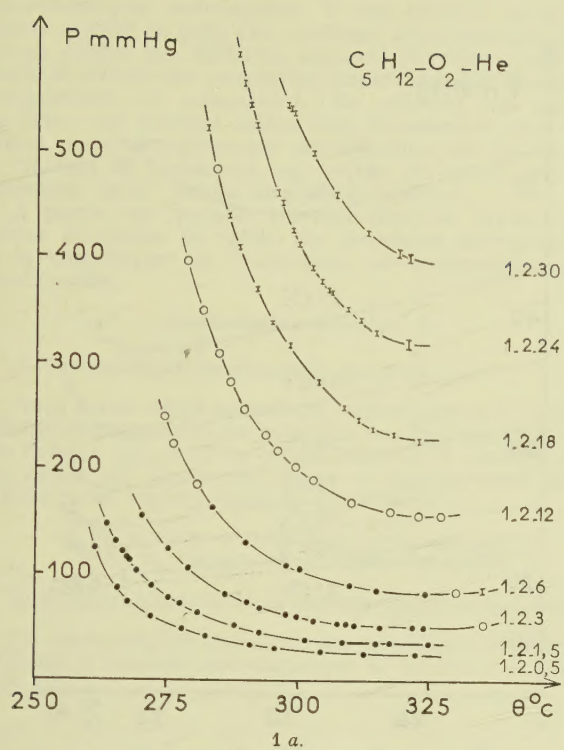
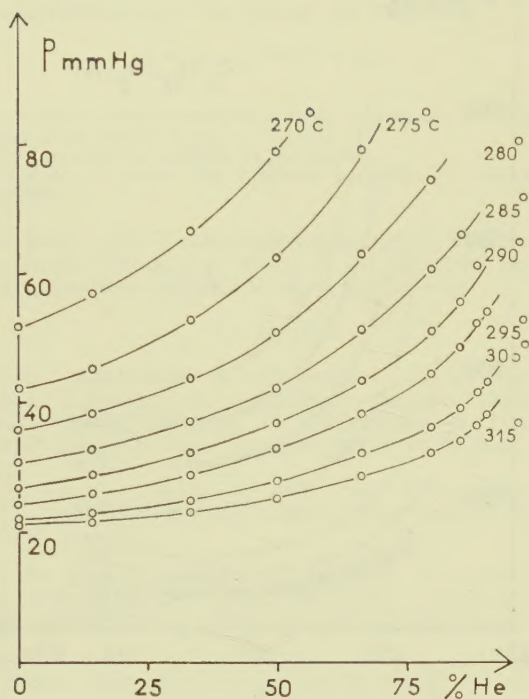
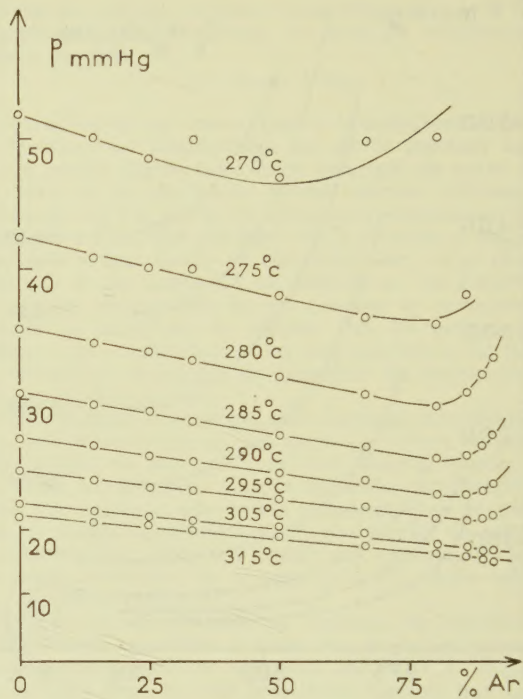


Fig. 1. — Influence de la concentration en gaz inerte, dans les mélanges *n*-pentane-oxygène-inerte, sur la limite de flamme froide.
 Abscisses: température en degrés centigrades.
 Ordonnées: pression totale critique en mmHg.

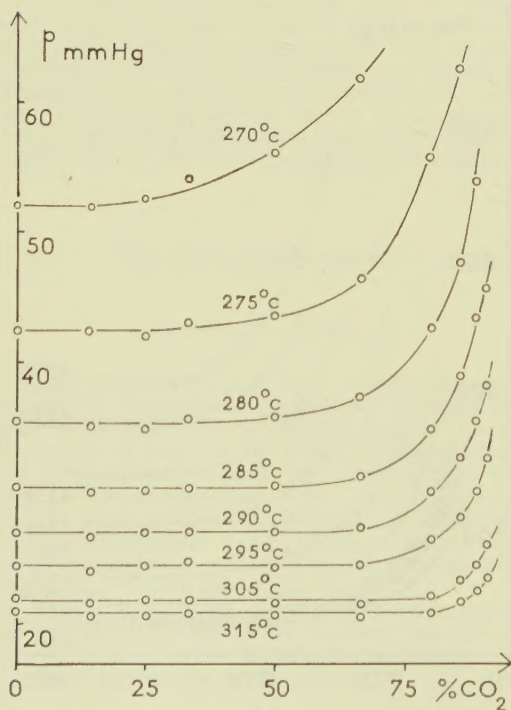
Précision des mesures: ● ± 1 mmHg
 ○ ± 1,5 mmHg
 I ± 2 mmHg.



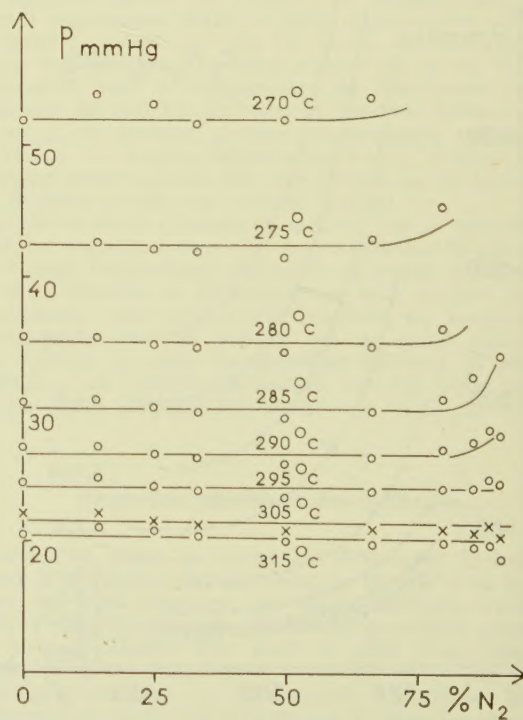
2 a.



2 b.



2 c.



2 d.

Fig. 2. — Variation de la pression partielle critique des réactifs en fonction de la concentration en gaz inerte à différentes températures.

Abcisses: concentration du gaz inerte en moles pour 100 moles de mélange total.

Ordonnées: pression partielle critique des réactifs.

présentes dans le milieu, de leur concentration et de leurs caractéristiques individuelles. Il est évident qu'un tel calcul général ne peut être envisagé. C'est pourquoi nous avons évalué ces différents facteurs physiques pour les valeurs initiales des paramètres expérimentaux : pression, température et composition. En utilisant ces valeurs initiales, qui peuvent seules être déterminées avec précision, nous admettons par simplification que les valeurs à l'instant de l'explosion sont restées du même ordre de grandeur qu'au temps zéro de la réaction.

A partir des données relevées dans les tables, nous avons déterminé la valeur des grandeurs correspondant à la température de l'expérience par interpolation proportionnelle.

Conductibilité thermique λ .

a) Conductibilité thermique des gaz purs.

Nous avons relevé les valeurs numériques de la conductibilité thermique des gaz purs dans le « Technical Report » de SVEHLA (42), sauf en ce qui concerne le pentane dont la valeur n'y figure pas. Pour ce dernier, nous avons utilisé la loi expérimentale de DICKINS (43) :

$$\lambda \cdot 10^7 = 312 (1 + 0,0069 \cdot \theta) \text{ cal. cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

θ est la température en degrés centigrades.

b) Conductibilité thermique des mélanges à trois composants.

La conductibilité thermique des mélanges a été calculée d'après la formule semi-empirique de LINDSAY et BROMLEY (44) :

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1}{1 + A_{12} \frac{x_2}{x_1} + A_{13} \frac{x_3}{x_1}} + \frac{\lambda_2}{1 + A_{21} \frac{x_1}{x_2} + A_{23} \frac{x_3}{x_2}} + \frac{\lambda_3}{1 + A_{31} \frac{x_1}{x_3} + A_{32} \frac{x_2}{x_3}}$$

$$A_{ij} = \frac{1}{4} \left\{ 1 + \left[\frac{\eta_i}{\eta_j} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{3/4} \frac{T + S_i}{T + S_j} \right]^{1/2} \right\}^2 \frac{T + S_{ij}}{T + S_i};$$

$$S_{ij} = \sqrt{S_i S_j}$$

x_i est la fraction molaire du gaz i dans le mélange ternaire.
 η_i est la viscosité du gaz à la température absolue ($T^\circ K$) choisie et M_i est sa masse moléculaire.

La constante de SUTHERLAND, S , a été calculée à partir de la formule de SUTHERLAND (45) où η_0 est la valeur à $0^\circ C$ (ou $273^\circ K$). Nous avons déterminé la valeur moyenne de S entre 260 et $320^\circ C$.

$$S = \frac{\frac{\eta}{\eta_0} \left(\frac{273}{T} \right)^{3/2} T - 273}{1 - \frac{\eta}{\eta_0} \left(\frac{273}{T} \right)^{3/2}}$$

Gaz	$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	O_2	He	Ar	N_2	CO_2
S	350	125	67	112	94	217

Les valeurs numériques des viscosités ont été relevées dans les tables de SVEHLA.

Voyons comment la conductibilité thermique du mélange varie lorsqu'on élève la concentration en gaz inerte. Quand le diluant est l'hélium, λ augmente rapidement; elle passe de la valeur $954 \cdot 10^{-7}$ (0 % d'hélium) à $4.343 \cdot 10^{-7}$ (90,9 % He) à $295^\circ C$; elle a donc augmenté de 355 %. Pour l'azote, cette augmentation n'est plus que de 2,1 %.

Dans les mêmes conditions, l'addition de gaz carbonique et d'argon fait décroître la conductibilité thermique respectivement de 3,55 et de 26 %.

Capacité calorifique ρc_v

a) Chaleur spécifique molaire à volume constant C_v des gaz purs.

Les valeurs de la chaleur spécifique molaire de l'oxygène et de l'azote ont été relevées dans les « Gas Tables » de KEENAN et KAYE (46). Nous avons pris pour l'hélium et l'argon $C_v = 3 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$. La chaleur spécifique molaire du dioxyde de carbone a été calculée par la loi empirique des « International Critical Tables », qui est :

$$C_v = 6,63 + 5,54 \cdot 10^{-3} \theta - 2,47 \cdot 10^{-6} \theta^2 + 4,7 \cdot 10^{-10} \theta^3.$$

Pour le pentane, la valeur de la chaleur molaire à pression constante mesurée sous une atmosphère a été fournie par ROSSINI et ses coll. (47). Et nous avons emprunté à EDMISTER (48) la valeur moyenne du rapport C_p/C_v , soit $\gamma = 1,05$, entre 250 et $350^\circ C$.

b) Capacité calorifique des mélanges.

Nous avons appelé « capacité calorifique » du milieu gazeux la quantité de calories absorbées par 1 cm^3 de mélange pour élever sa température de 1°C . Ce facteur est représenté par les symboles ρc_v , où ρ est la masse spécifique du mélange et c_v sa chaleur spécifique à volume constant en $\text{cal. deg}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Désignons ici par m_i la masse de gaz i contenue dans le réacteur de volume ω , et M_i sa masse moléculaire. ρ et c_v seront calculés d'après la loi des gaz parfaits et à l'aide de la loi d'additivité :

$$m_i = \frac{p_i \cdot \omega}{RT} \cdot M_i; \quad \rho = \frac{\sum_i m_i}{\omega} = \frac{\sum_i p_i M_i}{RT};$$

$$c_v = \frac{\sum_i m_i c_{vi}}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i p_i M_i c_{vi}}{\sum_i p_i M_i} = \frac{\sum_i p_i C_{vi}}{\sum_i p_i};$$

$$\rho c_v = \frac{\sum_i p_i C_{vi}}{RT}$$

Soit :

$$\rho c_v = \frac{1}{RT} (p_{\text{C}_5\text{H}_{12}} \cdot C_{v\text{C}_5\text{H}_{12}} + p_{\text{O}_2} \cdot C_{v\text{O}_2} + p_{\text{inerte}} \cdot C_{v\text{inerte}}).$$

Or :

$$p_{\text{O}_2} = 2 p_{\text{C}_5\text{H}_{12}}; \quad p_{\text{in}} = n p_{\text{C}_5\text{H}_{12}}; \quad p_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = p/3.$$

En mettant en facteur la pression partielle de pentane, on obtient :

$$\rho c_v = \frac{p}{3 RT} (C_{v\text{C}_5\text{H}_{12}} + 2 C_{v\text{O}_2} + n C_{v\text{inerte}}).$$

Nous poserons :

$$C = C_{v\text{C}_5\text{H}_{12}} + 2 C_{v\text{O}_2} + n C_{v\text{inerte}} \quad (a)$$

et :

$$\rho c_v = \frac{p_0}{3 RT_0} C \quad (\text{indice } 0 = \text{valeur initiale}) \quad (b)$$

Ce terme est ici $(1 + 2 + n)$ fois plus grand que la chaleur molaire du mélange; C représente la capacité calorifique de la quantité de mélange ternaire renfermant 1 mole de pentane. Quel que soit le gaz inerte employé, les termes ρc_v et C sont, dans notre cas, toujours croissants quand la concentration en diluant augmente.

Coefficient de diffusivité thermique $\lambda/\rho c_v$.

Le rapport de la conductibilité thermique à la capacité calorifique du mélange est le coefficient de diffusivité thermique. Il a la dimension d'un coefficient de diffusion et s'exprime avec les mêmes unités. Nous l'avons aussi calculé car il nous a paru intéressant de savoir si les

TABLEAU I

Conductibilité thermique $\lambda \cdot 10^7 \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Mélanges $\theta \text{ } ^\circ\text{C} \rightarrow$	275	280	285	290	295	300	305	315
N_2								
1-2-0	919	928	937	946	954	964	972	990
1-2-0,5	922	931	939	948	956	965	974	991
1-2-1	925	934	942	950	958	967	975	991
1-2-1,5	928	936	944	952	960	968	976	992
1-2-3	933	941	948	956	963	971	978	993
1-2-6	938	946	953	960	967	974	981	995
1-2-12	944	951	957	965	971	977	984	997
1-2-18	946	954	959	966	972	978	986	998
1-2-24	948	955	960	968	973	980	986	999
1-2-30	949	956	961	968	974	980	987	999
CO_2								
1-2-0,5	913	922	931	940	948	957	966	983
1-2-1	909	918	926	935	944	953	962	979
1-2-1,5	905	914	923	932	940	949	958	975
1-2-3	899	908	916	925	934	943	951	969
1-2-6	893	901	910	919	927	936	945	962
1-2-12	888	897	905	914	923	932	940	958
1-2-18	886	895	903	913	921	930	939	956
1-2-24	885	894	902	912	920	929	938	955
1-2-30	884	893	901,5	911	919	928	937	954
He								
1-2-0,5	1 096	1 106	1 115	1 125	1 135	1 145	1 154	1 174
1-2-1,5	1 414	1 426	1 437	1 449	1 460	1 472	1 483	1 506
1-2-3	1 820	1 834	1 847	1 861	1 874	1 888	1 901	1 928
1-2-6	2 438	2 455	2 472	2 489	2 506	2 522	2 539	2 573
1-2-12		3 244	3 265	3 285	3 306	3 327	3 348	3 390
1-2-18			3 743	3 767	3 790	3 813	3 837	3 883
1-2-24				4 089	4 113	4 137	4 164	4 213
1-2-30					4 343	4 370	4 397	4 448
Ar								
1-2-0,5	889	898	906	914	922	931	939	956
1-2-1	865	873	881	889	897	905	913	928
1-2-1,5	846	853	861	869	876	884	891	906
1-2-3	804	811	818	825	832	839	845	859
1-2-6	759	765	772	778	784	790	796	807
1-2-12	721	725	731	737	742	747	752	762
1-2-18	702	707	713	718	723	728	733	742
1-2-24	693	698	703	708	712	717	722	731
1-2-30	686	691	696	701	705	710	714	723

variations de cette quantité pouvaient être reliées à l'aspect du phénomène observé. λ étant indépendant de la pression et la pression figurant dans ρc_p , le coefficient de diffusivité thermique $\lambda/\rho c_p$ tend vers zéro quand le diluant est ajouté en très grande quantité. A concentration constante, $\lambda/\rho c_p$ augmente quand on se déplace vers les hautes températures.

Coefficient de diffusion D .

Selon la théorie isotherme des réactions en chaîne ramifiée, le gaz inerte M fait office d'écran entre les centres actifs et la paroi. Plus la diffusion dans le diluant

est faible, moins les centres actifs peuvent atteindre la surface du réacteur et s'y détruire. Ainsi, la réaction est favorisée par un coefficient de diffusion faible des particules actives dans le diluant et, pour une même température, la pression limite des réactifs décroît quand D diminue. D'après MELVILLE (49) et WILLBOURN et HINSHELWOOD (50), en présence d'un gaz inerte, la résistance offerte à une particule qui diffuse de la phase gazeuse vers les parois est approximativement :

$$k'/D = ([C_5H_{12}]/D_{C_5H_{12}}) + ([O_2]/D_{O_2}) + ([M]/D_M)$$

où D_i = coefficient de diffusion de la particule dans le gaz i .

TABLEAU II

$D = k/p\Delta \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 295 °C.
(On donne la valeur numérique de $1/p\Delta$ comme si k était égal à 1; on prend $p = 1 \text{ mm Hg.}$)

	1-2-0	1-2-0,5	1-2-1	1-2-1,5	1-2-3	1-2-6	1-2-12	1-2-18	1-2-24	1-2-30
He	45,27	43,96	—	41,55	38,37	33,30	26,34	21,79	18,57	16,19
N ₂	45,27	40,77	37,09	34,01	27,25	19,49	12,42	9,11	7,19	5,94
Ar	45,27	40,36	36,39	33,15	26,14	18,38	11,53	8,40	6,61	5,44
CO ₂	45,27	39,29	34,70	31,08	23,65	16,01	9,72	6,98	5,45	4,46

A une température donnée, les concentrations $[i]$ sont proportionnelles aux pressions partielles p_i des constituants du mélange. Ceci nous permet d'écrire, avec

$$p = p_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + p_{\text{O}_2} = 3 p_{\text{C}_5\text{H}_{12}}$$

$$k'/D = (p/3 \text{ RT}) (1/D_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 2/D_{\text{O}_2} + n/D_M) \quad \text{ou} \quad k/D = p\Delta$$

en posant :

$$k = 3 \text{ RT } k' \quad \text{et} \quad \Delta = 1/D_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 2/D_{\text{O}_2} + n/D_M$$

Les coefficients de diffusion D_i sont les coefficients de diffusion mutuelle des particules actives et du gaz i approprié. Les particules actives étant peu nombreuses, leur pression est très faible et on la néglige devant celle du gaz i . Le coefficient D_i est calculé pour une pression unité du gaz i . Pour calculer ce coefficient, nous avons utilisé la formule de HIRSCHFELDER, CURTISS et BIRD (51; p. 539). Si RH représente une molécule de combustible, les centres actifs se classent en deux catégories d'après leurs dimensions : les gros radicaux, tels $\text{R}\cdot$, $\text{RO}\cdot$, $\text{RO}_2\cdot$, et les petits radicaux, tels $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{O}\cdot$. L'effet d'écran est sensible surtout sur les gros radicaux dont le rôle dans la dégénérescence des chaînes est primordial. C'est pourquoi, dans le calcul de D_i , nous avons attribué à la particule diffusante les caractéristiques physiques (masse, diamètre de collision, etc.) de la molécule RH. En prenant RH comme référence, nous pensons obtenir une bonne estimation de la résistance relative présentée par les gaz inertes et les réactifs.

A 295 °C, nous avons pour $p_i = 1 \text{ mmHg}$:

i	C ₅ H ₁₂	O ₂	He	N ₂	Ar	CO ₂
D_i	83	200	756	205	186	149

et :

$$1/D_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 2/D_{\text{O}_2} = 0,022 \text{ 09.}$$

Nous retrouvons l'ordre connu d'efficacité croissante des gaz inertes sur le facteur Δ^{-1} , proportionnel à D lorsque $p = 1 \text{ mmHg}$,

$$\text{CO}_2 < \text{Ar} < \text{N}_2 < \text{He}$$

Le tableau II donne, à une certaine température, les valeurs du coefficient de diffusion D pour une pression de 1 mmHg de mélange réactionnel de référence. On constate que D décroît constamment quand le pourcentage en gaz inerte augmente.

Interprétation qualitative des résultats.

Nous allons essayer de préciser ce que l'on peut attendre de l'examen des effets d'une série de gaz inertes sur la

limite de flamme froide du n -pentane. Actuellement, l'influence des gaz inertes se conçoit selon deux théories. Si la limite est déterminée par une *condition thermique*, le rôle des gaz inertes sera alors d'assurer le transfert de chaleur par conduction vers les parois et d'augmenter les pertes de chaleur par absorption à mesure que la température du milieu s'élève. Ici l'effet respectif de la conductibilité thermique λ et de la chaleur spécifique c_v des diluants est tour à tour prépondérant selon les conditions opératoires [EGERTON et POWLING (52)]. Si la conductibilité thermique intervenait seule, selon que celle du gaz inerte est supérieure ou inférieure à celle du mélange des réactifs, nous aurions une inhibition ou une promotion. L'effet inhibiteur croissant (ou promoteur décroissant) présenterait l'ordre suivant :

$$\text{Ar} < \text{CO}_2 < \text{N}_2 < \text{He}$$

Si seule la capacité calorifique avait une influence, nous aurions un effet inhibiteur croissant dans l'ordre :

$$\text{Ar, He} < \text{N}_2 < \text{CO}_2.$$

Le plus souvent, les deux facteurs thermiques entrent en jeu; l'ordre peut être quelconque selon le degré d'influence respective assumé par λ et par c_v , sauf en ce qui concerne l'argon : il résulte des classifications précédentes qu'il sera le plus faible inhibiteur ou le plus fort promoteur de la série envisagée.

Si la limite est déterminée par une *condition isotherme*, les molécules de gaz inerte font écran et gênent la diffusion des centres actifs vers les parois où ils sont détruits. Ainsi la surface du réacteur jouant un rôle de désactivation, les gaz inertes réduiront la rupture des chaînes et augmenteront la vitesse de la réaction : ils favoriseront l'apparition des flammes froides. De même que, dans la théorie thermique, les deux facteurs physiques à faire intervenir étaient λ et c_v , ici nous aurons à considérer une promotion caractérisée par le coefficient de diffusion D . Plus la diffusion dans un gaz inerte est faible, plus la pression critique d'explosion froide doit décroître pour une température donnée. On prévoit donc qu'une addition de gaz inerte correspondra à un ordre de promotion croissant selon :

$$\text{He} < \text{N}_2 < \text{Ar} < \text{CO}_2 \quad [\text{MULCAHY et RIDGE (27)}]$$

Une autre éventualité reste à envisager. Dans l'optique des réactions en chaîne, lors d'une addition de diluant M à un mélange de combustible RH et d'oxygène O₂ en réaction, il y a lieu de tenir compte, en plus du phénomène de diffusion, des échanges d'énergie par chocs doubles et de l'effet possible de « troisième corps » dans les chocs triples entre particules. La présence d'un gaz inerte serait promotrice si elle permettait, par choc double, l'activation d'une molécule ou sa dissociation en radicaux libres ou atomes. Ceci se rencontre surtout dans les flammes chaudes extrêmement riches en énergie, à cause de l'endothermicité importante du phénomène. Dans les flammes froides, on peut imaginer une molécule très activée scindée par

une molécule de gaz inerte; mais, au cours de la réaction lente, ce rôle est plutôt joué par un réactif ou par des radicaux $\text{OH}\cdot$ provenant des parois de verre (« Pyrex », silice) :

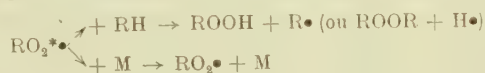


[CULLIS et HINSHELWOOD (53)].

Cette réaction élémentaire d'initiation est suivie de la réaction de propagation :



Le radical $\text{RO}_2\cdot$ résultant doit être supposé riche en énergie de vibration puisque cette étape dégage une énergie considérable [WALSH (54)]. On peut plutôt s'attendre à ce qu'une molécule de gaz inerte joue un rôle de désactivation; cet effet sera en compétition avec une étape de propagation normale :



[SMALL et UBBELOHDE (55)].

$\text{RO}_2\cdot$ peut être désactivé par n'importe quelle espèce moléculaire présente : RH , O_2 , inertes. Les facteurs qui rendront un gaz inerte particulièrement efficace pour la désactivation de $\text{RO}_2\cdot$ seront, d'après GROVE et WALSH (35) :

1) une fréquence de collision élevée : à cause de la grosse taille de la particule $\text{RO}_2\cdot$, la fréquence de collision sera déterminée principalement par la vitesse des molécules, donc leur masse; on doit s'attendre à ce que l'hydrogène soit plus efficace que l'hélium, et l'hélium plus que l'argon de ce point de vue;

2) la possibilité de nombreux modes de vibration tels que l'énergie de vibration puisse être rapidement échangée : l'efficacité des molécules pour absorber de l'énergie augmentant avec la complexité moléculaire, le dioxyde de carbone sera plus efficace que l'azote et l'oxygène et *a fortiori* que les gaz rares.

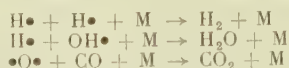
Enfin, selon HAY et NORRISH (21), l'une des ruptures de chaîne les plus efficaces est la désactivation du radical $\text{HO}_2\cdot$ par O_2 ou par un gaz inerte.

De plus, le gaz inerte peut aider les recombinaisons de centres actifs par chocs triples. Les recombinaisons radical-radical (appelées ruptures quadratiques) ou radical-molécule avec un troisième corps correspondent à une rupture de chaîne en phase gazeuse. Elles seront favorisées par une élévation de pression du troisième corps. La molécule M contribue à évacuer l'excès d'énergie lors du choc triple, donc à stabiliser le produit qui en résulte. S'il se produit par exemple la réaction :



comme le radical $\text{HO}_2\cdot$ est l'un des radicaux les moins réactifs, il a le temps de diffuser vers les parois et de s'y détruire avant de réagir. Cette action a pratiquement un effet analogue à une rupture de chaîne [HINSHELWOOD (56), LEWIS et VON ELBE (57)].

L'effet sera le même pour des réactions du type :



WRIGHT (58) a constaté que l'azote favorise la recombinaison des atomes d'oxygène dans l'oxydation des alcanes à température ordinaire. Nous voyons que l'effet de troisième corps se présente comme un effet inhibiteur en ce qui concerne l'oxydation de basse température des hydrocarbures. L'ordre d'efficacité croissante dans cette inhibition sera :



Rapprochons cette classification de celle obtenue en tenant compte uniquement de la diffusion des centres actifs. On constate que le dioxyde de carbone est le gaz le plus efficace aussi bien pour faire écran dans le phénomène de diffusion que pour désactiver une particule ou rompre une chaîne. Selon que son effet sera une promotion ou une inhibition, on distinguera éventuellement si l'on a affaire à un phénomène de diffusion ou de troisième corps. Mais si le phénomène étudié présente les deux aspects simultanément et à un degré équivalent, les gaz inertes n'auront aucun effet prévisible *a priori*. Cette discussion fait ressortir l'importance qu'il y a à étudier les effets respectifs des quatre gaz inertes cités. Une grande part de la divergence constatée dans la bibliographie est due au fait que les auteurs n'ont étudié que deux ou trois de ces gaz et souvent dans un domaine restreint de concentration.

L'étude des courbes que nous avons obtenues nous a permis de préciser un certain nombre de points :

- 1) l'argon, seul, est un promoteur des flammes froides du *n*-pentane;
- 2) l'azote est un gaz véritablement inerte dans le cas d'un mélange de 33,3 % de pentane et de 66,7 % d'oxygène;
- 3) l'ordre d'efficacité croissante dans l'inhibition est le suivant :



- 4) les variations de la pression critique *p* des réactifs ne suivent pas une loi linéaire en fonction de la fraction molaire ou de la pression des gaz inertes, ni une loi parabolique.

Si nous rapprochons ces résultats des conclusions auxquelles nous avons abouti lors de notre discussion bibliographique et au cours de la mise au point précédente, nous constatons, d'après la position qu'occupe le dioxyde de carbone par rapport à l'argon et à l'hélium, et par le fait que l'azote n'a aucune influence, que le déplacement de la limite de flamme froide ne peut être dû ni à la désactivation des radicaux par les molécules de gaz inerte, ni à l'effet de troisième corps. Il ne peut pas non plus être attribué au fait que les molécules de gaz inerte font écran et empêchent les centres actifs de se détruire aux parois puisque dans notre cas le dioxyde de carbone est un inhibiteur alors qu'il devrait être le meilleur promoteur. De plus, la loi de variation linéaire avec la pression de diluant proposée par PRETTRE (39), ainsi que la loi empirique d'AIKAZOV et NEIMANN (40), ne sont pas vérifiées par nos valeurs expérimentales. Nous pouvons donc écarter une des deux possibilités qui s'offraient à nous et admettre que la limite de flamme froide n'est pas déterminée par une condition isotherme. C'est ce que viennent confirmer les considérations graphiques suivantes.

Nous avons cherché à relier les variations de la pression critique des réactifs, *p*, aux modifications des facteurs physiques des mélanges provoquées par l'addition d'un gaz inerte. Pour des températures données, nous avons donc comparé qualitativement entre elles les courbes de variation de *p* et des facteurs physiques en fonction du pourcentage de diluant (fig. 3). Lors de la discussion relative à l'influence des facteurs physiques sur les limites, suivant les différentes théories, nous avons établi que *p* croît si croissent : λ , ρc_p , *D*. Or, pour l'hélium, le coefficient de diffusion *D* est constamment décroissant alors que la pression *p* est constamment croissante. Nous pouvons ainsi écarter définitivement l'éventualité d'une condition isotherme gouvernant la limite de flamme froide.

Pour interpréter l'allure de la courbe de pression dans le cas de l'hélium, il semble que la conductibilité thermique et le terme ρc_p soient les seuls facteurs à faire intervenir. Mais la capacité calorifique, qui est constamment croissante, ne peut être reliée à la décroissance de *p* dans le cas de l'argon. Donc les pressions critiques des réactifs suivent le sens de variation que subit la conductibilité thermique du milieu à mesure que l'on ajoute

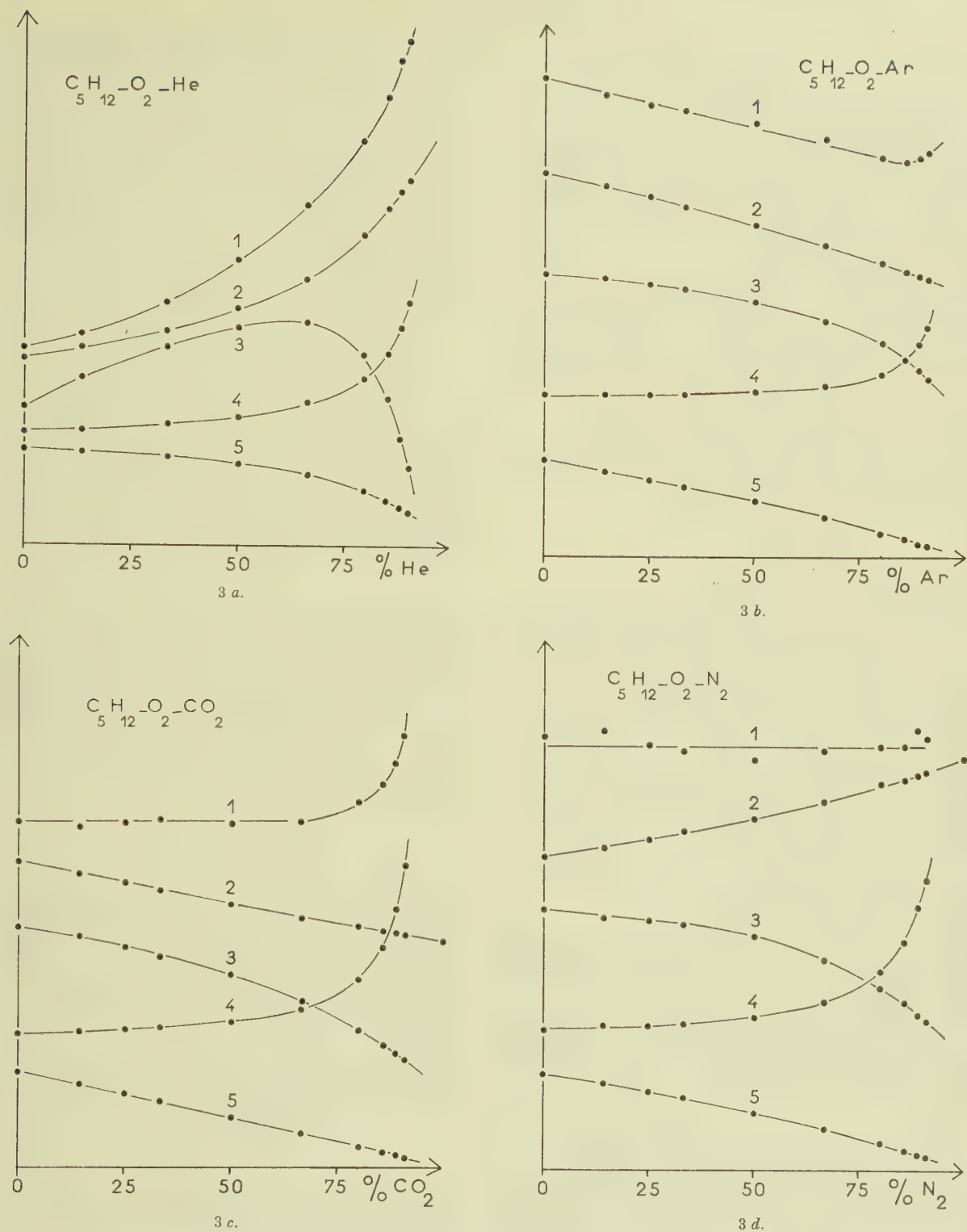


Fig. 3. — Étude comparative des variations de la pression partielle critique des réactifs et des propriétés physiques de mélanges n -pentane-oxygène-inerte, en fonction de la concentration en gaz inerte.

Abscisses: concentration du gaz inerte en moles pour 100 moles de mélange total.

Ordonnées:

Courbes 1: pression partielle critique des réactifs.

Courbes 2: conductibilité thermique des mélanges ternaires.

Courbes 3: diffusivité thermique $\lambda/\rho c_v$.

Courbes 4: capacité calorifique des mélanges ρc_v .

Courbes 5: coefficient de diffusion D.

Les ordonnées sont en unités arbitraires.

un gaz inerte. Cependant ceci n'explique pas le relèvement des courbes de l'argon, puisque la conductibilité thermique est constamment décroissante. Ce phénomène se retrouve dans le cas du dioxyde de carbone. Ce relèvement général des courbes de pression critique que nous avons déjà noté pour les fortes proportions de gaz inerte peut être relié en revanche au terme ρ_{c_0} , le seul (avec C) qui soit croissant dans tous les cas. On peut alors imaginer que ce facteur ρ_{c_0} figure à l'intérieur d'un terme correctif où le facteur principal serait λ . Ainsi, son influence ne se ferait sentir que lorsque le gaz inerte aurait une concentration élevée, et les variations de la pression critique p suivraient essentiellement l'évolution de la conductibilité thermique. Le terme λ/ρ_{c_0} ne peut convenir puisque la capacité calorifique est au dénominateur : ce terme varie de façon inversement proportionnelle à ρ_{c_0} , alors que la pression des réactifs augmente dans le même temps.

On peut constater sur la figure 3 c représentant le cas du dioxyde de carbone, que la conductibilité thermique décroît alors que la pression limite p , d'abord constante, se met à augmenter. Ce phénomène semble en contradiction avec les principaux résultats que nous venons d'énoncer. Cependant il n'en est rien, comme nous allons le montrer. Considérons à 295 °C, un mélange pentane-oxygène-inerte 1-2-12 (80 % en gaz inerte). Lorsque le diluant est l'hélium,

$$\lambda = 3\,306 \cdot 10^{-7} \text{ cal.cm}^{-1}.\text{deg}^{-1}.\text{s}^{-1},$$

alors que, pour le mélange 1-2-0,

$$\lambda = 954 \cdot 10^{-7} \text{ cal.cm}^{-1}.\text{deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

A cet écart de 246 %, correspond une variation de $(44,4 - 24,5) \cdot 100 / 24,5 = 81$ % de la pression des réactifs p . Pour l'argon, une diminution de 22 % de λ entraîne une décroissance de 18 % de p . Pour que l'action d'un gaz inerte soit significative, il faut que la variation de p soit supérieure à l'erreur absolue avec laquelle cette grandeur est déterminée. Or, à 295 °C, $p = 24,5 \pm 1$ mmHg, soit une précision de 4 %. Si le gaz inerte est aussi efficace que l'argon, λ doit donc varier de plus de 4 %. Et pour l'azote, la conductibilité thermique varie de 1,8 %; pour le dioxyde de carbone, elle varie de 3,2 %. Il est clair que, lorsqu'on ajoute l'un ou l'autre de ces deux derniers gaz, on ne doit attendre aucune variation sensible de p provoquée par un changement de conductibilité thermique du milieu.

En conclusion, les principaux résultats de notre observation qualitative sont donc :

1) le gaz inerte influe sur les pressions critiques de flamme froide essentiellement par sa conductibilité thermique λ en faisant varier les pertes de chaleur par conduction aux parois;

2) l'absorption de chaleur par le mélange pour s'échauffer est responsable du relèvement des courbes de pression; c'est un effet secondaire qui n'intervient que pour les fortes proportions de gaz inerte.

Interprétation quantitative des résultats.

Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus nous incitent à penser que l'explosion froide, bien que procédant d'un mécanisme en chaîne ramifiée, dépend directement de l'exothermicité de la réaction. La condition critique d'apparition des flammes froides présente un caractère principalement thermique. Ceci est d'autant plus vrai que l'argon est le plus fort promoteur; en effet, il a la conductibilité thermique et la chaleur spécifique les plus faibles des quatre diluants étudiés; par conséquent, les pertes de chaleur seront bien moins importantes que si l'on ajoutait l'un des trois autres gaz; sa présence diminue même les pertes énergétiques du mélange de base non

dilué. De ce fait, le mode d'action des diluants est basé sur les échanges thermiques et nous devons essayer d'interpréter nos résultats dans le cadre de la théorie thermique.

Nous ne pouvons pas vérifier la seconde condition critique de SEMENOV (5, p. 85), $V = V_{\text{crit.}}$, car nous ne savons pas comment la vitesse critique varie lors d'une dilution par un gaz inerte. De même, l'élévation de température critique selon SEMENOV (5, p. 81) ne varie pas avec une dilution, alors qu'il a été vérifié que ce n'était pas exact [GROS, DIAMY et BEN-AÏM (60)]. Dans la condition critique énoncée par FRANK-KAMENETSKII (6) pour un état quasi-stationnaire de la distribution de la température à l'intérieur du réacteur : $\delta_{\text{crit.}} = 3,32$, ne figure que la conductibilité thermique du milieu gazeux et cette expression se trouve insuffisante pour interpréter nos résultats. Voyons si nos résultats peuvent satisfaire à la formule de THOMAS (61), qui corrige la valeur de $\delta_{\text{crit.}}$ en tenant compte de la consommation des réactifs.

Selon cette formule, la vitesse critique de la réaction est, pour une température donnée, proportionnelle à la conductibilité thermique du milieu et inversement proportionnelle à un terme contenant la chaleur spécifique, que nous appellerons Φ : $\Phi = 1 - 2,85 (\alpha C'RT_0^2/EQ)^{2/3}$, où Q est la quantité de chaleur dégagée par gramme de combustible qui réagit et où C' est la chaleur spécifique de la quantité de mélange correspondant, c'est-à-dire contenant 1 gramme de combustible de masse moléculaire M . Nous avons $C' = C/M$ d'après l'expression (a). Remplaçons Q par la quantité de chaleur dégagée par 1 mole de combustible qui réagit, soit : $Q = q/M$. La parenthèse de THOMAS devient : $\alpha CRT_0^2/Eq$.

Nous voyons que si la chaleur spécifique molaire C augmente à température constante, Φ va diminuer et le facteur correctif de λ , égal à Φ^{-1} , augmentera; le sens des variations de C et de Φ^{-1} est donc le même. Or, d'après nos considérations qualitatives, nous avons conclu que le facteur correctif de la conductibilité thermique devait être croissant dans tous les cas et cela entraîne donc ici que C soit croissant pour tous les diluants, ce qui est précisément le cas. Ainsi la formule de THOMAS, du point de vue purement qualitatif, semble pouvoir nous permettre d'interpréter nos résultats expérimentaux. Il est possible de retrouver une relation qualitativement semblable à cette formule en suivant un raisonnement beaucoup plus simple que celui de THOMAS.

ZEELNBERG et DE BRUIJN (62) ont constaté que, si les variations de l'élévation de température des gaz ΔT avec le temps suivaient exactement les variations de la vitesse de la réaction lente, par contre, au voisinage de la limite de flamme froide, la vitesse de la réaction atteignait sa valeur maximale un peu avant que l'élévation de température passe par son maximum. L'intervalle de temps séparant les deux maximums est très petit, et on peut le négliger; dans la majorité des cas, on admet qu'ils sont confondus. Dans notre cas, il est généralement admis que la flamme froide, qui peut se produire avant le maximum de vitesse, se trouve confondue avec lui le long de la limite. Or la condition critique de la théorie thermique concerne le maximum de température, c'est-à-dire suppose que l'on puisse écrire :

$$dT/dt = d(\Delta T)/dt = 0.$$

D'autre part, si l'on suppose que la distribution de température à l'intérieur du réacteur est uniforme, le bilan thermique complet de la réaction s'écrit :

$$\rho_{c_0} \cdot \frac{dT}{dt} = qV - (9\lambda/r^2) \Delta T \quad [\text{BEN-AÏM (2)}].$$

$$\Delta T = T - T_0; \quad r = \text{rayon du réacteur sphérique.}$$

Au maximum de température, ce bilan devient :

$$qV = 9\lambda \cdot \Delta T_M / r^2 \\ \Delta T_M = T_M - T_0.$$

Avec $(\Delta T_m)_{crit.} = 0,49 RT_0^2/E$ [voir BEN-AÏM (2)], nous avons vérifié (60) que cette relation ne convient pas à nos résultats. C'est pourquoi nous avons écarté les relations qui s'appliquent au maximum de température et cherché une condition liée au maximum de vitesse de la réaction pour lequel $dT/dt \neq 0$.

La chaleur spécifique devra y figurer de façon que le terme correctif de la conductibilité thermique soit croissant dans tous les cas. Les facteurs ρc_v et C semblent les seuls pouvant répondre à la question pour le moment.

Nous sommes ainsi amenés à établir le bilan thermique de la réaction au moment où la variation de la vitesse présente un maximum, puisque la limite de flamme froide paraît liée à une valeur critique de l'équilibre thermique à cet instant. Nous sommes donc en présence du système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c_v \cdot dT/dt = qV - (9 \lambda / r^2) \cdot \Delta T \\ dV/dt = 0 \\ V = f(T, \text{ concentrations}). \end{array} \right.$$

L'expression de la vitesse V de la réaction globale en fonction de la température et des concentrations des réactifs est généralement fort complexe. Aussi, pour lui attribuer une loi à la fois simple et proche de la réalité expérimentale, nous admettons que la vitesse de la réaction, définie comme étant proportionnelle, au signe près, à la vitesse de disparition du pentane, possède l'ordre α par rapport au pentane et l'énergie d'activation E . Dans ces conditions, elle s'écrit :

$$V = -d(p/3 RT)/dt = A \exp(-E/RT) (p/3 RT)^\alpha$$

p étant la pression partielle des réactifs, $p/3 RT$ est la concentration de pentane puisque nous avons toujours 1 mole de pentane pour 2 moles d'oxygène.

Dérivons par rapport au temps l'expression ci-dessus de la vitesse et annulons cette dérivée :

$$A \exp(-E/RT) \alpha (p/3 RT)^{\alpha-1} \cdot d(p/3 RT)/dt + A \exp(-E/RT) (p/3 RT)^\alpha (E/RT^2) \cdot dT/dt = 0$$

ou, en simplifiant :

$$dT/dt = \alpha (3 RT/p) (RT^2/E) (-d(p/3 RT)/dt) = (3 RT/p) (RT^2/E) \alpha \cdot V$$

Portons cette relation dans le bilan thermique. L'équation obtenue n'est valable qu'au maximum de vitesse. Nous désignons par l'indice m les valeurs que prennent les paramètres à cet instant. Notre système d'équations se ramène à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho c_v \cdot (3 RT_m/p_m) (RT_m^2/E) \alpha \cdot V_m = qV_m - (9 \lambda / r^2) (\Delta T)_m \\ V_m = A \exp(-E/RT_m) (p_m/3 RT_m)^\alpha \end{array} \right. \quad (1) \quad (2)$$

Notre hypothèse de départ se justifie ici. En effet, de nombreux auteurs ont constaté que la vitesse maximale de variation de pression est proportionnelle au maximum de vitesse de disparition du combustible (63) :

$$V_m = (d(\Delta P)/dt)_m \neq (-d(RH)/dt)_m$$

et qu'elle dépend de la pression partielle initiale de l'hydrocarbure, en restant pratiquement indépendante de la pression d'oxygène, à condition que l'oxygène soit en excès par rapport à l'hydrocarbure (condition que nous supposons remplie) [PEASE (64), DAY et PEASE (65), CULLIS, HINSHELWOOD, MULCAHY et PARTINGTON (66), MULCAHY (67), CULLIS (68), CULLIS, HINSHELWOOD et MULCAHY (69)].

A ce stade de nos calculs, nous avons pris l'ordre α par rapport à l'hydrocarbure égal à 1 d'après les résultats de LEFEBVRE (70) sur le propane. De plus, KNOX (71) et KNOX et WELLS (25) ayant trouvé que le facteur de

ramification ϕ était approximativement proportionnel à la concentration initiale en hydrocarbure (éthane, propane), nous avons bien $\alpha = 1$, en admettant que ϕ et V_m dépendent des conditions initiales de façon semblable bien que cela ne soit pas toujours vrai [BARDWELL et HINSHELWOOD (72)]. D'après les résultats respectifs de SEMENOV (5, p. 62), de BLANQUET (73) et de BEN-AÏM (74), nous admettrons que, dans le cas où l'ordre de la réaction est pris égal à 1, le maximum de vitesse a lieu au moment où la moitié du pentane a été consommée. Ainsi, nous avons :

$$(p_m/3 RT_m)/(p_0/3 RT_0) = 1/2. \quad (3)$$

Dans l'équation (1), remplaçons ρc_v par son expression (b) et mettons qV_m en facteur. En explicitant V_m , le bilan thermique au maximum de vitesse devient, compte tenu de ce que $\alpha = 1$ et de la relation (3) :

$$q A \exp(-E/RT_m) \cdot (1/2) (p_0/3 RT_0) = (9/r^2) \cdot (\Delta T)_m \cdot \lambda / (1 - 2 CRT_m^2/Eq).$$

Bien que la réaction soit très exothermique, il n'en reste pas moins que $(\Delta T)_m \ll T_0$. Nous pouvons admettre, en première approximation, pour nos calculs que :

$$\exp(-E/RT_m) \neq \exp(-E/RT_0) \\ RT_m^2/E \neq RT_0^2/E.$$

En dépit de nos remarques, nous allons provisoirement adopter la valeur critique que SEMENOV (5, p. 81) donne à l'augmentation maximale de température, car les données sur $(\Delta T)_m$ font actuellement défaut. Avec :

$$(\Delta T)_m = (\Delta T)_c = 0,49 RT_0^2/E$$

cela revient à faire $(\Delta T)_m = \text{constante}$ pour une température donnée.

Le bilan thermique au maximum de vitesse devient :

$$q A \exp(-E/RT_0) \cdot (1/2) (p_0/3 RT_0) = (9/r^2) \cdot 0,49 \cdot (RT_0^2/E) \cdot \lambda / (1 - 2 CRT_0^2/Eq) \quad (4)$$

A température initiale constante, nous avons :

$$p_0 = K \cdot \lambda / (1 - 2 CRT_0^2/Eq) \quad (4 \text{ bis})$$

où K est une constante. Nous désignerons par G le facteur $\lambda / (1 - 2 CRT_0^2/Eq)$.

Nous avons ainsi exprimé la condition critique d'explosion en fonction des paramètres initiaux. Cette relation (4) répond bien à nos observations comparatives du paragraphe précédent : p est proportionnel à λ et C n'intervient que dans un terme correctif. En général, le terme $2 CRT_0^2/Eq$ est petit devant 1, de l'ordre de 0,1, et ne prend de valeur importante que pour les fortes proportions de dioxyde de carbone (de l'ordre de 0,4).

L'application numérique nous a posé un problème : si E est généralement reconnu comme égal à 40 kcal.mole⁻¹, les données sur la chaleur de réaction q manquent. On trouve dans les tables que la chaleur molaire de combustion du n -pentane est de 838 kcal. Le mélange stœchiométrique de flamme normale est le mélange 1-8. Nous sommes dans le cas d'un mélange 1/4 stœchiométrique par rapport à l'oxygène, d'où $q = 210$ kcal.mole⁻¹. Mais ceci ne serait vrai que si nous avions affaire à une combustion complète. Or nous sommes loin de ce cas. En effet, les produits formés directement à partir des réactifs ont réagi à leur tour pour donner des produits secondaires d'oxydation et les produits combustibles du milieu ne sont consommés qu'en partie. Pour ces raisons, la détermination de q est très difficile. La valeur réelle de q est donc certainement très inférieure à 210 kcal.mole⁻¹.

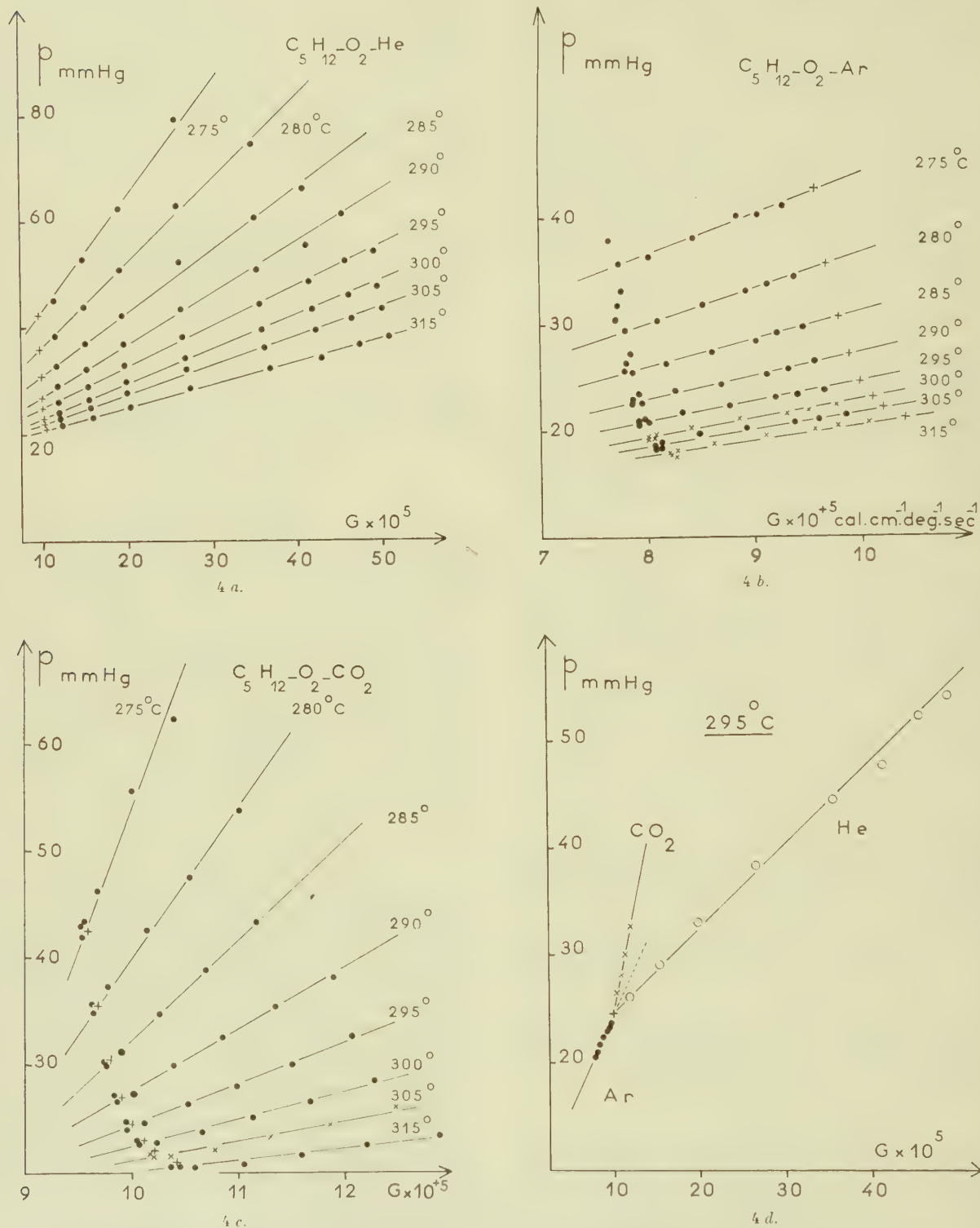


Fig. 4. — Pression partielle critique des réactifs en fonction des propriétés thermiques des mélanges.

Abcisses: $G = \lambda / (1 - 2 CRT_0^2/Eg)$ cal.cm⁻¹.deg⁻¹.s⁻¹.

Ordonnées: pression partielle critique des réactifs en mmHg.

Fig. a), b), c): influence de la température pour chaque gaz inerte.

Fig. d): influence à 295 °C de la nature du gaz inerte.

(Le mélange de référence 1-2 est indiqué par le signe +.)

Après plusieurs essais, nous avons attribué à q un ordre de grandeur qui nous a paru provisoirement raisonnable :

$$q = 40 \text{ kcal.mole}^{-1}.$$

L'erreur commise sur cette évaluation n'a d'ailleurs qu'une faible importance étant donné que q intervient seulement dans un terme correctif.

En portant graphiquement les valeurs de p en fonction de $G = \lambda / (1 - 2 \text{ CRT}_0^2 / E q)$, nous avons obtenu des points qui se placent assez bien sur les droites prévues par notre théorie (fig. 4). L'observation de ces droites nous permet de constater qu'elles ne passent pas par l'origine; ceci traduit ce que nous savions déjà : notre formule n'est qu'une approximation du phénomène étudié et n'est pas complète.

Les pentes de ces droites diminuent quand la température augmente. Les variations ne sont pas une fonction exponentielle exacte de $(-E/RT)$, mais leur évolution suit à peu près cette loi.

Sur la figure (4 d), nous avons porté la même isotherme (295 °C) pour trois des gaz inertes étudiés afin de nous rendre mieux compte de l'effet relatif à chacun d'entre eux. Chaque gaz inerte impose à la droite un coefficient angulaire qui lui est propre, croissant dans l'ordre :

$$\text{He} < \text{Ar} < \text{CO}_2.$$

Dans le cas où le diluant est l'argon, nous avons à basse température quelques points correspondant aux fortes concentrations de gaz inerte qui ne se placent pas exactement sur la droite; nous en ignorons encore la raison. Exception faite de ces quelques valeurs, la vérification de notre formule est excellente, ainsi que dans le cas de l'hélium et du dioxyde de carbone.

Le cas de l'azote est par contre moins satisfaisant (fig. 5 a). Bien que nous ayons vu que la pression critique p ne varie pas de façon significative, à l'intérieur de l'intervalle délimité par les erreurs expérimentales (± 1 mmHg), il se manifeste des variations systématiques qui pourraient

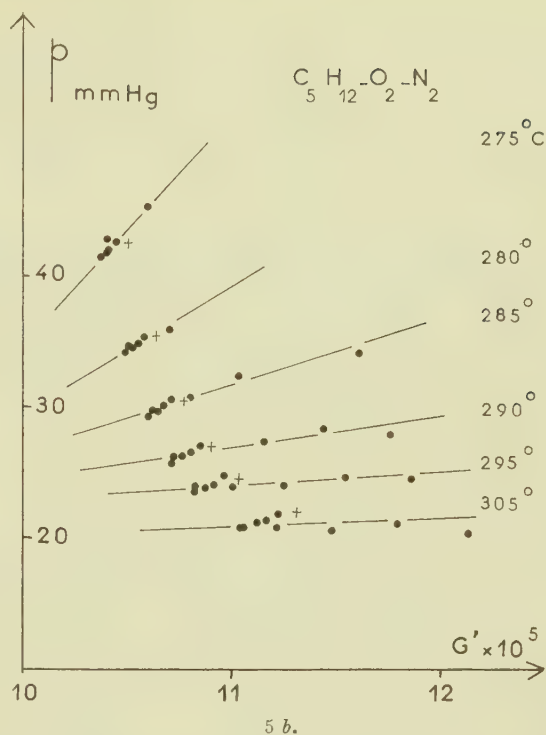
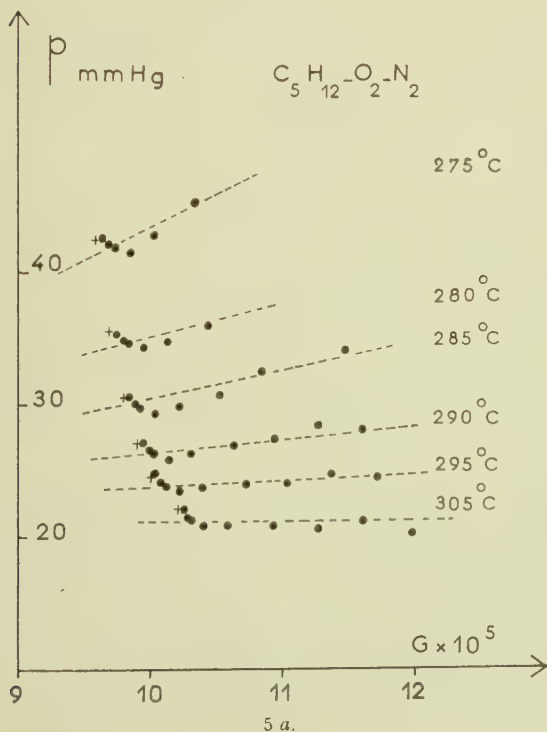


Fig. 5. — Influence de la conductibilité thermique λ et de la chaleur spécifique C des mélanges n -pentane-oxygène-azote (sur la pression partielle critique des réactifs).

Abscisses: a) G cal.cm⁻¹.deg⁻¹.s⁻¹ déterminé en donnant à λ les valeurs de DICKINS.

b) G' cal.cm⁻¹.deg⁻¹.s⁻¹ déterminé en donnant à λ les valeurs relevées par NAZIEV.

Ordonnées: pression partielle critique des réactifs en mmHg. (Le mélange de référence 1-2 est indiqué par le signe +.)



traduire un phénomène très faible mais réel. Ainsi, quelle que soit la température, on remarque que la pression critique p a tendance à décroître pour de faibles concentrations en azote. Lorsque cette concentration est égale à 50 % du mélange total, la pression p passe par un minimum ne s'écartant que de 1 mmHg de la valeur initiale (0 % N_2), puis le sens des variations change et p croît lorsque le pourcentage en azote croît. La pression p ne subit dans l'ensemble que des fluctuations très faibles, et pour permettre d'en préciser la grandeur, les expériences ont été menées avec un soin particulier. De plus, cette évolution ne peut être reliée à celle du facteur G qui, entre 0 et 90 % d'azote, augmente de 17 %. En adoptant pour le pentane la conductibilité thermique calculée par la loi de DICKINS, une telle variation est inexplicable. La conductibilité thermique du mélange réactionnel étant inférieure à celle de l'azote, la conductibilité thermique du mélange ternaire augmente avec une addition croissante d'azote. Pour expliquer le phénomène observé dans ce cas, la conductibilité du mélange de base devrait être supérieure à celle de l'azote, de telle manière que le facteur G commence par décroître sous l'effet de la conductibilité thermique totale, puis se mette à croître sous l'effet de la capacité calorifique du mélange ternaire. Il est certain que parmi les conductibilités thermiques des gaz purs celle du n -pentane est la plus sujette à caution. La loi empirique de DICKINS a été obtenue d'après des mesures faites entre 4 et 20 °C. C'est pourquoi, lorsque NAZIEV (75) publia récemment des valeurs différentes de celles de DICKINS, à savoir :

$$\lambda, 10^7 \text{ cal. cm}^{-1} \text{ deg}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

	260 °C	280 °C	300 °C
NAZIEV	1 026	1 093	1 160
DICKINS	872	915	958

nous avons refait nos calculs en y introduisant ces nouvelles valeurs. Les résultats concernant l'hélium et l'argon demeurent pratiquement inchangés. L'influence de l'azote s'interprète alors parfaitement (fig. 5 b) : la conductibilité du mélange total décroît à mesure que l'on ajoute du gaz inerte; le facteur G' décroît lorsque la concentration de l'azote passe de 0 à 50 %, puis croît pour des concentrations supérieures. L'écart relatif entre la valeur initiale de G' (0 % N_2) et la valeur correspondant au mélange 1-2-30 est de l'ordre de 7,5 % de la valeur initiale, ce qui ne peut entraîner qu'une variation à peine perceptible de la pression critique p . Dans l'échelle adoptée pour représenter les variations de la pression critique des réactifs lors de l'addition de diluant, l'influence de l'azote est représentée pratiquement par un point. Cette remarque est très importante car c'est la meilleure justification de notre théorie : elle permet d'expliquer le fait que l'azote est, pour le cas particulier de notre mélange de réactifs, le seul véritable gaz inerte.

En revanche, l'influence du dioxyde de carbone s'interprète moins bien avec les valeurs données par NAZIEV pour la conductibilité thermique du n -pentane. Si la vérification de notre formule est bonne aux hautes températures, à partir de 290 °C et pour des températures inférieures, on obtient des variations qui s'écartent de la loi linéaire. Les valeurs relevées dans l'article de NAZIEV ont été déterminées pour une pression de vapeur de pentane de 1 atm. Nous opérons sous une pression partielle de pentane qui varie de 7 à 30 mmHg. Or DICKINS a pu observer que, pour des valeurs de la pression de vapeur inférieures à 200 mmHg, la conductibilité thermique de l'hydrocarbure diminuait. Sans doute les valeurs données par NAZIEV sont-elles un peu élevées en ce qui concerne nos conditions expérimentales et doit-on s'attendre à une valeur intermédiaire de λ du n -pentane. Dans ces conditions, on peut penser que la vérification de notre formule serait aussi bonne dans le cas de l'azote que dans le cas du dioxyde de carbone, si nous utilisions la valeur exacte de la conductibilité du pentane.

Il est à remarquer que les valeurs de la chaleur spécifique molaire à volume constant du n -pentane également données par NAZIEV ne diffèrent que de 0,4 % des valeurs calculées par nous avant la publication de cet auteur; ceci vient confirmer la validité de nos calculs.

Conclusion.

L'étude que nous venons de faire corrobore de façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus par DIAMY (77), prouvant que la flamme froide ne se produit pas au cours d'une évolution isotherme. Ainsi la théorie thermique interprète mieux les résultats que la théorie en chaîne ramifiée isotherme. Cependant, elle n'est pas encore suffisamment développée pour s'appliquer au phénomène que nous avons considéré, car elle ne tient pas compte de la complexité de la réaction chimique. En envisageant après FRANK-KAMENETSKII la consommation des réactifs, THOMAS apporte une amélioration certaine au problème : sa formule interprète qualitativement nos résultats. Mais notre relation donne une meilleure approximation. Tant que la chaleur q de réaction du pentane suivant le mécanisme de basse température ne sera pas connue avec plus de précision, il ne sera pas

possible de distinguer quelle forme de condition critique est la plus exacte.

La condition critique d'explosion au cours d'une réaction procédant d'un mécanisme en chaîne ramifiée (avec dégénérescence des chaînes) est une condition thermique, l'explosion froide ne survenant que pour un certain déséquilibre entre production de chaleur et pertes d'énergie calorifique. L'étude entreprise ici ne peut malheureusement pas être absolument rigoureuse, car nous avons été obligés de faire de nombreuses approximations et plusieurs simplifications. L'expression que nous avons adoptée pour la vitesse, notamment, est certainement trop simplifiée. BEN-AÏM et LUCQUIN (76) en donnent une expression beaucoup plus complexe et probablement plus exacte. Cela expliquerait pourquoi les droites que nous avons obtenues ne passent pas par l'origine et pourquoi l'influence des gaz inertes ne peut être encore représentée par une seule droite. Mais plus la loi est complexe, moins elle se prête à une vérification expérimentale et numérique.

Ce travail fait néanmoins ressortir comment l'évolution des réactions de combustion de basse température peut être reliée aux propriétés thermiques du milieu en considérant les échanges de chaleur. Il permet de dégager les conditions que doit remplir un gaz ne réagissant pas chimiquement pour être un véritable gaz inerte : sa conductibilité thermique doit être très proche de celle du mélange de réactifs et sa chaleur spécifique molaire doit être la plus faible possible.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. MALLARD et H. LE CHATELIER, *Ann. des Mines*, 1883, 4, 274.
- (2) R. BEN-AÏM, *J. Chim. phys.*, 1960, 57, 683.
- (3) M. LUCQUIN, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 1957, 12 (10), 1079; (11), 1168.
- (4) A. C. MAC EVAN et C. F. H. TIPPER, *Proc. Roy. Soc., A*, 1953, 216, 280.
- (5) N. N. SEMENOV, *Chemical Kinetics and Chain Reactions*, Clarendon Press, 1935.
- (6) D. A. FRANK-KAMENETSKII, *Diffusion and Heat Exchange in Chemical Kinetics*, Princeton University Press, Princeton, 1955, pp. 243 et 249.
- (7) W. A. BONE et D. T. A. TOWNEND, *Flames and Combustion in Gases*, Longmans, Londres, 1927.
- (8) H. F. COWARD et F. J. HARTWELL, *Trans. chem. Soc.*, 1926, p. 1522.
- (9) H. F. COWARD et G. W. JONES, *U. S. Bureau of Mines*, 1938, Bull. n° 279; 1952, Bull. n° 503.
- (10) J. H. BURGOYNE et G. WILLIAMS-LEIR, *Fuel*, 1948, 27, 118.
- (11) C. E. MELLISH et J. W. LINNETT, 4^e *Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, 1953, p. 407.
- (12) F. OTASEK et M. BAJER, *Sb. Ved. Praci Vysoke Skoly Banske Ostrave*, 1962, 8, 151; 1964, 10, 629.
- (13) F. SCHUSTER, *Gaswarne*, 1964, 5, Band 13, 175. *Gas Wasserfach*, 1965, 106, 39.
- (14) P. DUGLEUX et E. FRELING, 5^e *Symposium on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 491.
- (15) M. VANPEE, *Bull. Soc. chim. belges*, 1955, 64, 235, 263.
- (16) P. LAFFITTE et H. JAMES, 5^e *Symposium on combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 616.
- (17) P. GRAY et J. C. LEE, 5^e *Symposium on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 692.
- (18) C. F. CULLIS, A. FISH et J. F. GIBSON, 10^e *Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1965, p. 411.
- (19) A. C. EGERTON, G. J. MINKOFF et K. C. SALOOJA, *Comb. and Flame*, 1957, 1, 25.
- (20) R. G. W. NORRISH et S. G. FOORD, *Proc. Roy. Soc., A*, 1936, 157, 503.
- (21) J. M. HAY et R. G. W. NORRISH, *Proc. Roy. Soc., A*, 1965, 288, 17.
- (22) M. PRETTRE, *Ann. Comb. Liq.*, 1937, 12, 441.
- (23) R. N. PEASE, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, 51, 1839.
- (24) L. M. PIDGEON et A. C. EGERTON, *J. chem. Soc.*, 1932, 135, 661, 676.

- (25) J. H. KNOX et C. H. J. WELLS, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59** (3), 2786.
- (26) J. H. KNOX, *Trans. Faraday Soc.*, 1959, **55**, 1362.
- (27) M. F. MULCAHY et M. J. RIDGE, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 1297.
- (28) M. J. RIDGE, *Trans. Faraday Soc.*, 1956, **52**, 858.
- (29) C. E. H. BAWN et G. SKIRROW, *5^e Symposium on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 521.
- (30) J. A. BARNARD et T. W. HONEYMAN, *Proc. Roy. Soc., A*, 1964, **279**, 236.
- (31) C. F. CULLIS et L. S. A. SMITH, *Trans. Faraday Soc.*, 1950, **46**, 42.
- (32) K. SPENCE et D. T. A. TOWNEND, *3^e Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, 1949, p. 401.
- (33) GUBIANSKY, *Acta phys. Chim. S.S.S.R.*, 1938, **9**, 421.
- (34) G. H. N. CHAMBERLAIN et A. D. WALSH, *3^e Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, 1949, p. 368.
- (35) J. R. GROVE et A. D. WALSH, *4^e Symposium on Combustion*, Williams and Wilkins, 1953, p. 429.
- (36) E. W. R. STEACIE et R. D. MACDONALD, *J. chem. Phys.*, 1936, **4**, 75.
- (37) J. BARDWELL, *5^e Symposium on Combustion*, Reinhold, New York, 1955, p. 529.
- (38) D. M. NEWITT et L. S. THORNES, *J. chem. Soc.*, 1937, pp. 1656, 1669.
- (39) M. PRETTRE, *3^e Symposium on Combustion, Flame and Explosion Phenomena*, Williams and Wilkins, 1949, p. 397.
- (40) B. V. AIVAZOV et M. B. NEIMANN, *Zh. fiz. Khim.*, 1936, **8**, 513.
- (41) E. FRELING, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 1955, **10** (10), 1224;
- (12), 1543.
- (42) R. A. SVEHLA, *N.A.S.A. Tech. Rept. R 132*, 1962, 140 pp.
- (43) W. B. MANN et B. G. DICKINS, *Proc. Roy. Soc., A*, 1931, **134**, 77.
- (44) A. L. LINDSAY et L. A. BROMLEY, *Ind. engng. Chem.*, 1950, **42**, 1508.
- (45) W. SUTHERLAND, *Phil. Mag.*, 1893, **36**, 507.
- (46) J. H. KEENAN et J. KAYE, *Gas Tables*, Wiley, 1956.
- (47) F. D. ROSSINI, PITZER, TAYLOR, EBERT, KILPATRICK, BECKETT, WILLIAMS et WERNER, *Selected Values of Properties of Hydrocarbons*, Natl. Bur. of Standards, Circular C 461, U.S. Government Printing Office, Washington, 1947, p. 349.
- (48) W. C. EDMISTER, *Ind. engng. Chem.*, 1940, **32**, 373.
- (49) H. M. MELVILLE, *Trans. Faraday Soc.*, 1932, **28**, 308.
- (50) A. H. WILLBOURN et C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc., A*, 1946, **185**, 353.
- (51) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS et R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, New York, 1954.
- (52) A. C. EGERTON et J. POWLING, *Proc. Roy. Soc., A*, 1948, **193**, 172, 190.
- (53) C. F. CULLIS et C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc., A*, 1946, **186**, 194, 462, 469.
- (54) A. D. WALSH, *Discuss. Faraday Soc.*, 1951, **10**, 320.
- (55) N. J. H. SMALL et A. R. UBBELOHDE, *Nature*, 1951, **168**, 201.
- (56) C. N. HINSHELWOOD, *The Kinetics of Chemical Change*, Oxford University Press, Oxford, 1940, chap. 7.
- (57) G. VON ELBE et B. LEWIS, *J. chem. Phys.*, 1939, **7**, 710; 1942, **10**, 366.
- (58) F. J. WRIGHT, *10^e Symposium on Combustion*, The Combustion Institute, 1965, p. 387.
- (59) M. RITCHIE, *J. chem. Soc.*, 1937, p. 857.
- (60) M. GROS, A. M. DIAMY et R. BEN-AÏM, *11^e Symposium on Combustion*, Berkeley, août 1966 (en cours de publ.).
- (61) P. H. THOMAS, *Proc. Roy. Soc., A*, 1961, **262**, 192.
- (62) A. P. ZEELBERG et H. W. DE BRUIJN, *Comb. and Flame*, 1965, **9**, 281.
- (63) A. C. MACEVAN et C. F. H. TIPPER, *Proc. Roy. Soc., A*, 1953, **220**, 266.
- (64) R. N. PEASE, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 2244.
- (65) R. A. DAY et R. N. PEASE, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 914.
- (66) C. F. CULLIS, C. N. HINSHELWOOD, M. F. MULCAHY et J. R. PARTINGTON, *Discuss. Faraday Soc.*, 1947, **2**, 111.
- (67) M. F. MULCAHY, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 575.
- (68) C. F. CULLIS, *Trans. Faraday Soc.*, 1949, **45**, 709.
- (69) C. F. CULLIS, C. N. HINSHELWOOD et M. F. MULCAHY, *Proc. Roy. Soc., A*, 1949, **196**, 160.
- (70) M. LEFEBVRE, *Rev. Inst. franç. Pétrole*, 1964, **19** (10), Thèse, 1-38.
- (71) J. H. KNOX, *7^e Symposium on Combustion*, Butterworths, 1959, p. 195.
- (72) J. BARDWELL et C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc., A*, 1951, **207**, 470.
- (73) P. BLANQUET, *J. Chim. phys.*, 1955, **52**, 826.
- (74) R. BEN-AÏM, *J. Chim. phys.*, 1961, **58**, 300.
- (75) Y. M. NAZIEV, *Russ. J. phys. Chem.* (trad. angl.), 1965, **39** (6), 724.
- (76) R. BEN-AÏM et M. LUCQUIN, *J. Chim. phys.*, 1959, **56**, 649.
- (77) A. M. DIAMY, *Bull. Soc. chim. France*, 1967, p. 1281.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2° trimestre 1967.
Masson et C^{ie} éditeurs, Paris.
